

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID



PROYECTO FIN DE CARRERA

**OPTIMIZACIÓN DEL SINTERIZADO DE Ti_3SiC_2
PARA PROCESAR DISPOSITIVOS CATALÍTICOS
ECOLÓGICOS DE ALTA EFICIENCIA EN
AUTOMÓVILES**

AUTORA: EVA ALONSO ELÍAS

TUTORA: BEATRIZ VELASCO NÚÑEZ

DIRECTORA: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E ING. DE
MATERIALES E ING. QUÍMICA**

INGENIERÍA INDUSTRIAL SUPERIOR

Este trabajo se desarrolla como una etapa intermedia dentro de un proyecto para el procesamiento de dispositivos catalíticos de alta eficiencia, con los que conseguir eliminar las emisiones en frío de los automóviles.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto cierra una etapa muy importante en mi vida. Ha habido momentos buenos y otros no tan buenos...pero algunas personas se han mantenido siempre a mi lado, apoyándome y animándome.

En primer lugar, tengo que agradecer a mis padres el gran esfuerzo que han hecho para que pudiera cumplir mi sueño de ser ingeniero. Siempre me habéis animado a seguir adelante en los momentos difíciles. Gracias...

Jesús, gracias por ayudame en tantos momentos, apoyarme y aguantarme...Cora y tú sois mi alegría al final de cada día.

Mimi y miniMimis, no podíais faltar en estos agradecimientos. Gracias por esos ratos de desconexión que tanta falta me hacen.

Por último, gracias a mis tutoras, Bea y Sophía, por guiarme en este proyecto. Os agradezco la dedicación que habéis puesto y los consejos que me habéis dado.

ÍNDICE

1.	Resumen.....	1
2.	Objetivos	2
3.	Introducción	3
3.1.	Fases MAX	3
3.2.	Ti_3SiC_2	7
3.3.	Antecedentes	10
3.4.	Pulvimetalurgia	12
3.5.	Materiales porosos.....	12
3.6.	Aplicaciones actuales	13
3.7.	El futuro de las fases MAX.....	14
4.	Métodos experimentales	15
4.1.	Material de partida	15
4.1.	Procesamiento del material	15
4.1.1.	Vía húmeda	15
4.1.2.	Vía seca.....	18
4.2.	Caracterización.....	20
4.2.1.	Determinación de la porosidad.....	20
4.2.2.	Difracción de rayos X.....	23
4.2.3.	Preparación metalográfica.....	24
4.2.4.	Análisis térmico	29
4.2.5.	Caracterización microestructural	29
4.2.6.	Sinterización	30
5.	Resultados y discusión	32
5.1.	Análisis térmico	32
5.2.	Sinterización en vacío a 1400 °C durante 4 horas.....	33
5.3.	Sinterización en Argón a 1400 °C durante 4 horas.....	35
5.4.	Sinterización en Argón a 1400°C durante 6 horas	38
5.5.	Sinterización en Argón a 1400 °C durante 12 horas	41
5.5.1.	Muestras formadas por suspensión	41
5.5.2.	Muestras formadas por compresión uniaxial	44
5.6.	Discusión	45
6.	Conclusiones.....	48
7.	Bibliografía	49

1. Resumen

En este proyecto se estudia la sinterización de muestras porosas, formadas a partir de polvo de Ti_3SiC_2 . El Ti_3SiC_2 pertenece a la familia de las fases MAX, las cuales tienen unas características únicas por aunar propiedades de metales y cerámicos. Existen numerosos estudios sobre el Ti_3SiC_2 con un grado de compactación elevado, sin embargo, en este proyecto se estudia la sinterización de este material con una elevada porosidad. Las piezas han sido procesadas por dos vías: húmeda y seca. En el caso de la vía húmeda, el procesamiento para obtener la pieza en verde incluye la preparación de la suspensión, colada y secado. En el caso de la vía seca, la pieza en verde se obtiene por compactación uniaxial del polvo. Se han observado diferentes grados de porosidad en función de la vía utilizada para la formación de la pieza en verde, debido a varios factores como la vía utilizada, la carga del polvo o la presencia de metilcelulosa en la preparación de la suspensión. Las piezas en verde se han sinterizado en diferentes atmósferas y temperaturas para estudiar cómo afecta la temperatura, la atmósfera y el tiempo de sinterización al resultado final en la microestructura. Se ha observado que utilizando atmósfera de argón, las muestras presentan mayor grado de sinterización que con atmósfera de vacío. Por otro lado, en las sinterizaciones realizadas en atmósfera de argón, se ha visto menor grado de porosidad al aumentar el tiempo de sinterización y a igual tiempo de sinterización, presenta menor porosidad la muestra formada por compactación uniaxial, en lugar de la formada por suspensión. Por otro lado, se ha apreciado desintegración en TiC en las sinterizaciones en vacío y en argón (Ar) a 1400 °C durante 12 horas, con muestras formadas por compresión uniaxial. En cuanto al óxido, se ha detectado en sinterizaciones de 6 y 12 horas en atmósfera de Ar.

Este proyecto está englobado dentro de una investigación de soportes para dispositivos catalíticos ecológicos de alta eficiencia en vehículos, con los que conseguir eliminar las emisiones en frío de los automóviles. En la actualidad existen dispositivos catalíticos eficientes que reducen las emisiones en caliente de los automóviles; éstos son eficientes cuando el motor está en caliente, pero hasta ese momento no hay nada que frene las emisiones. Durante ese periodo de tiempo ocurren las emisiones en frío, que tienen impacto en el medio ambiente y en nuestra salud.

2. Objetivos

El objetivo principal de este proyecto es estudiar la sinterización del Ti_3SiC_2 y optimizarlo, ajustando las variables: temperatura, atmósfera y tiempo de sinterización.

Se busca conseguir el sinterizado con el que se obtenga estabilidad de la fase Ti_3SiC_2 y que ofrezca mayor unión entre las partículas. Para ello se ha estudiado la temperatura adecuada de sinterización del Ti_3SiC_2 , se han fijado tres tiempos de sinterización (4, 6 y 12 horas) y dos atmósferas (vacío y Argón). Se ha estudiado el grado de porosidad de la muestra en verde y sinterizada. Se ha evaluado el efecto de los parámetros de sinterización en la microestructura del material sinterizado y se han cuantificado las fases observadas.

3. Introducción

3.1. Fases MAX

Los materiales pertenecientes a la familia de las fases MAX siguen la relación estequiométrica $M_{n+1}AX_n$, donde M es un metal de transición, A es un elemento entre los grupos 12 al 16 de la tabla periódica, X puede ser carbono o nitrógeno y n es 1, 2 o 3 [1]. En la Figura 1 se pueden ver dichos elementos en la tabla periódica.

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VII	VIII
																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

M

metal de transición

A

elemento del grupo A

X

Cy/o N

Figura 1: Elementos M, A y X que forman las fases MAX [2]

Es habitual dividir la estructura de las fases MAX en función de los subíndices de los elementos que forman estos compuestos ternarios, denominando 211 a los compuestos de la familia MAX que se corresponden con la composición M_2AX , 312 para M_3AX_2 y 413 para M_4AX_3 . Como puede verse en la Figura 2, en todas ellas aparecen capas de un metal de transición, combinados con carbono o nitrógeno (átomos rojos y negros respectivamente), formando un octaedro que se alternan con capas de un elemento del grupo A (átomos azules). En los compuestos 211, la estructura más sencilla, el elemento del grupo A aparece cada tres capas; en el caso de los compuestos 312, la estructura es un poco más compleja y el elemento del grupo A aparece cada cuatro capas; en los 413, la estructura es la más compleja de todas y el elemento del grupo A aparece cada cinco capas [2].

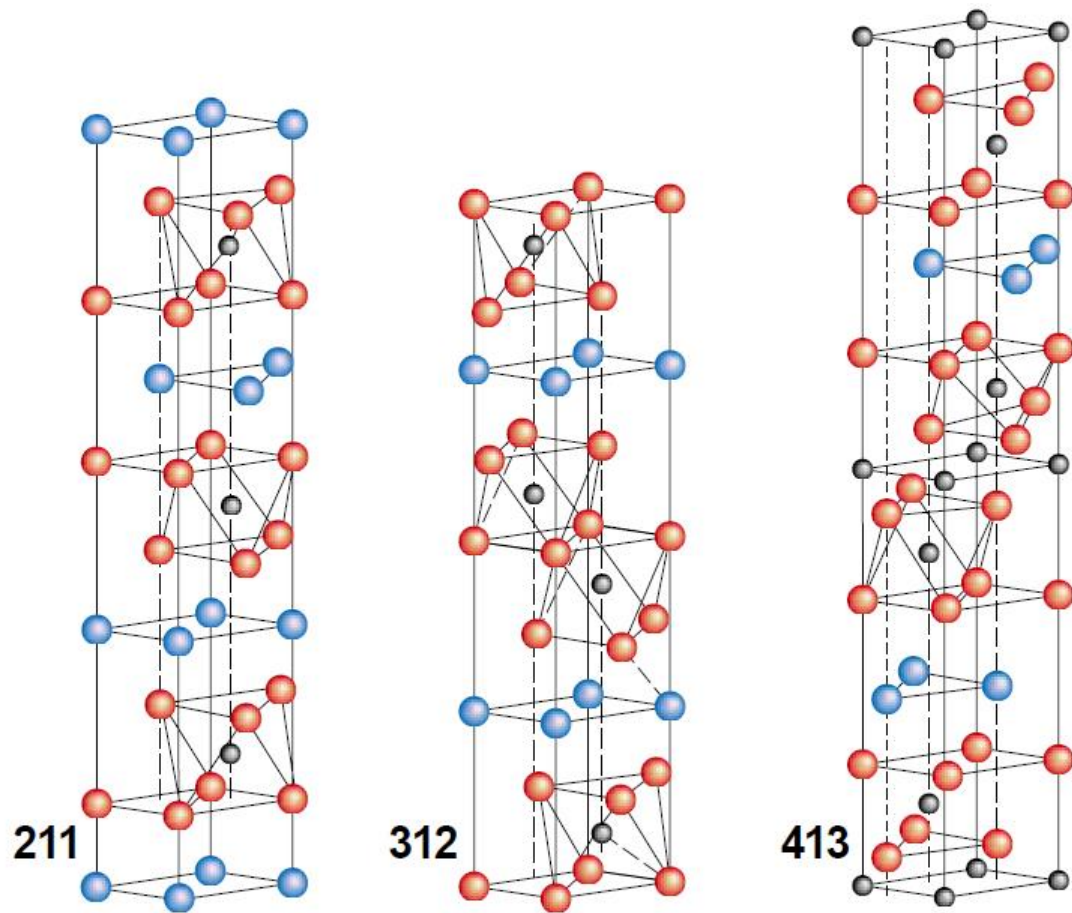


Figura 2: Estructura de las fases MAX, metal de transición (átomos rojos), carbono o nitrógeno (átomos negros) y átomos del grupo A (átomos azules) [2]

Las fases MAX conocidas hasta ahora se pueden organizar según la composición atómica tal y como aparecen en la Tabla 1 [3].

Tabla 1: fases MAX conocidas

211

Sc₂InC, Ti₂AlC, Ti₂GaC, Ti₂InC, Ti₂TlC, V₂AlC, V₂GaC, Gr₂GaC, Ti₂AlN, Ti₂GaN, Ti₂InN, V₂GaN, Cr₂GaN, Ti₂GeC, Ti₂SnC, Ti₂PbC, V₂GeC, Cr₂AlC, Cr₂GeC, V₂PC, V₂AsC, Ti₂SC, Zr₂InC, Zr₂TlC, Nb₂AlC, Nb₂GaC, Nb₂InC, Mo₂GaC, Zr₂InN, Zr₂TlN, Zr₂SnC, Zr₂PbC, Nb₂SnC, Nb₂PC, Nb₂AsC, Zr₂SC, Nb₂SC, Hf₂InC₂, Hf₂TiC, Ta₂AlC, Ta₂GaC, Hf₂SnC, Hf₂PbC, Hf₂SnN, Hf₂SC.

312

Ti₃AlC₂, V₃AlC₂, Ta₃AlC₂, Ti₃SiC₂, Ti₃GeC₂, Ti₃SnC₂.

413

Ti₄AlN₃, Ti₄GaC₃, V₄AlC₃, Ti₄SiC₃, Ti₄GeC₃, Nb₄AlC₃, Ta₄AlC₃.

Los materiales pertenecientes a la familia de las fases MAX, tienen la particularidad de aunar características de los materiales metálicos y de los cerámicos [4]. Esto se debe en parte a que en su estructura electrónica están presentes los tres tipos de enlaces: metálico, iónico y covalente [5].

Para entender mejor el comportamiento de las fases MAX, es necesario saber lo que ocurre en su microestructura. El defecto que permite a los metales deformarse plásticamente es llamado dislocación. La deformación permanente a nivel macroscópico se produce gracias a la generación y movimiento de millones de dislocaciones [2]. Algunas propiedades de las fases MAX, como la excelente tolerancia al daño, la resistencia térmica y la fácil mecanización, se deben a las dislocaciones móviles que existen en estos materiales [4].

En la Figura 3 se pueden ver configuraciones típicas de dislocaciones en muestras de Ti_2AlN . En ambos casos, se muestra la orientación del plano basal. En (b) las flechas negras indican segmentos de dislocación situados fuera del plano basal [6].

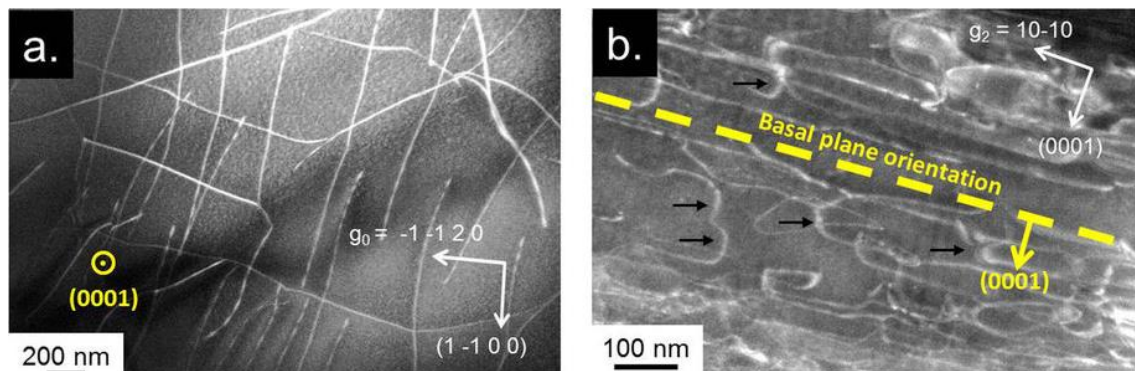


Figura 3: Configuraciones típicas de dislocaciones en muestras de Ti_2AlN . deformadas a temperatura ambiente (a) y a 900 ° C (b) [6]

En la estructura de las fases MAX es muy común encontrar una formación conocida como kink band. Su estructura se puede apreciar en la Figura 4. En las kink bands los planos del material siguen siendo paralelos entre sí, pero cambian de ángulo respecto al resto del material. Esto se debe a que estas partes del material absorben menor energía o menor trabajo que las otras [7].

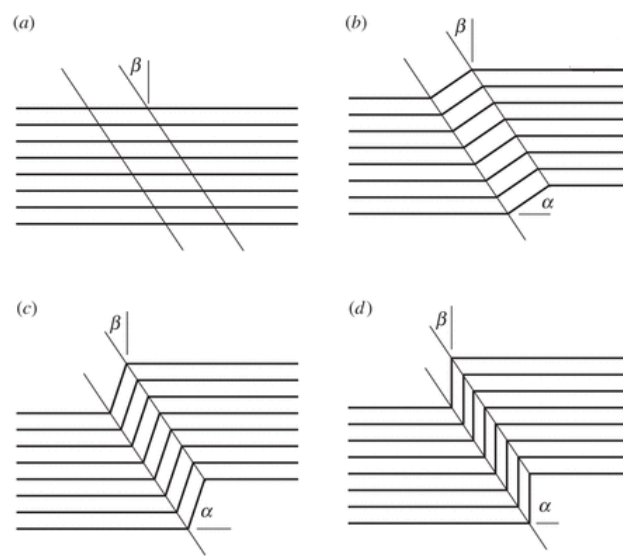


Figura 4: kink bands [8]

En materiales sólidos cristalinos, las kink bands aparecen por la formación de dislocaciones en el centro de lo que eventualmente será la kink band. Después estas dislocaciones se mueven en direcciones opuestas y finalmente forman paredes, que definen el límite de la kink band.

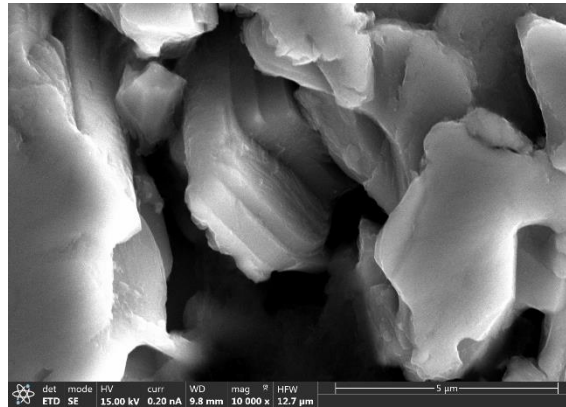


Figura 5: kink band del Ti_3SiC_2

El comportamiento de estas formaciones se puede comprender mejor imaginando una baraja de cartas, colocada como en la Figura 6. Si se presiona por los extremos verticales, cada una de las cartas se pliega y recupera su forma inicial cuando la presión desaparece. Sin embargo, si el esfuerzo aplicado supera el límite elástico, las cartas se doblan irreversiblemente formando pliegues y separándose unas de otras (delaminado). Ese comportamiento es análogo al que tiene lugar en la formación de las kink bands [2].

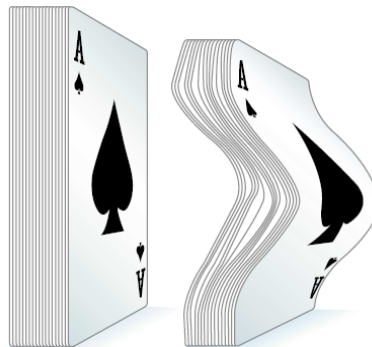


Figura 6: ilustración de una kink band mediante una baraja de cartas [2]

La diferencia fundamental y crucial entre las kink bands que se forman en las fases MAX y las que se forman en otros materiales, es que incluso después del inicio del daño, las fases MAX pueden seguir soportando carga. Para que una grieta de delaminación se extienda en una dirección, se tienen que mover las dislocaciones de toda la kink band. Esta capacidad es llamada tolerancia al daño [2].

Otra propiedad destacada de las fases MAX es su excelente conductividad eléctrica [9]. Como puede verse en la Figura 7 (a), la mayoría tienen resistividades eléctricas entre 0,1 y 0,2 $\mu\Omega\text{m}$ a temperatura ambiente, que aumenta con el incremento de temperatura. También son muy buenos conductores térmicos. En la Figura 7 (b) puede verse que a temperatura ambiente sus conductividades térmicas caen entre 12 y 45 $\text{W}/(\text{mK})$. Los coeficientes de expansión térmica (CTE) de las fases MAX se encuentran alrededor de $5^{-10} \mu\text{K}^{-1}$; son valores relativamente bajos, como es de esperar en materiales refractarios [4].

Además, los materiales pertenecientes a la familia de las fases MAX son relativamente blandos (2-8 GPa) comparados con otros carburos, ligeros (4 y 5 g/cm^3 [4]), bastante fáciles de mecanizar y presentan comportamiento plástico a elevadas temperaturas [9].

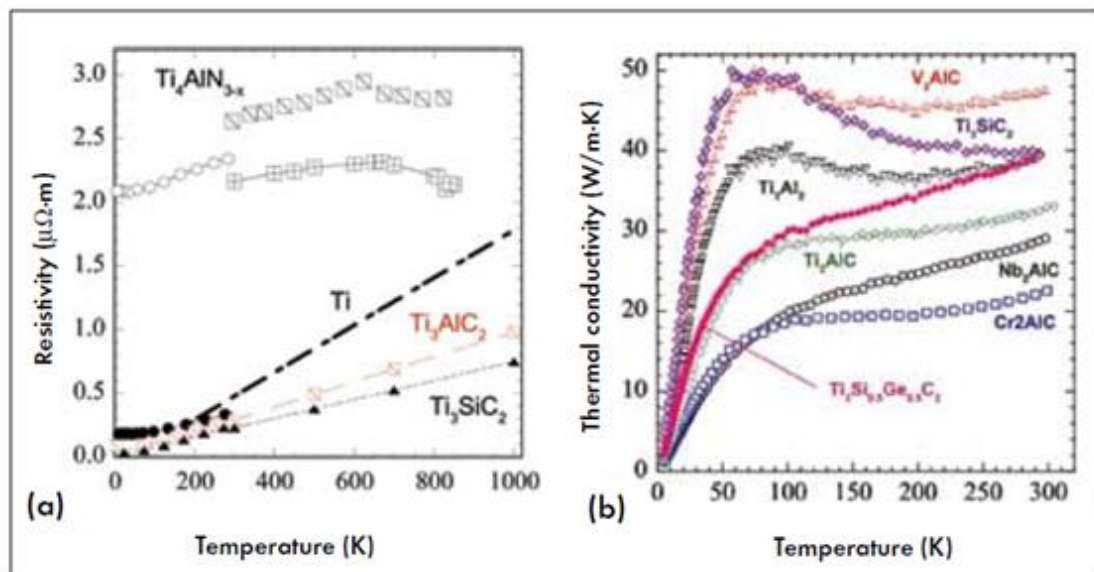


Figura 7: resistividad eléctrica (a) y conductividad térmica (b) de algunas fases MAX en función de la temperatura [4]

3.2. Ti_3SiC_2

El Ti_3SiC_2 pertenece a la familia de las fases MAX. Su estructura aparece representada en la Figura 8 y se corresponde con la estructura propia de los compuestos M_3AX_2 . Los átomos de titanio aparecen formando dos octaedros seguidos, con una arista en común y con un átomo de carbono en el centro de cada octaedro. Después de cada dos octaedros, aparece una capa simple de silicio.

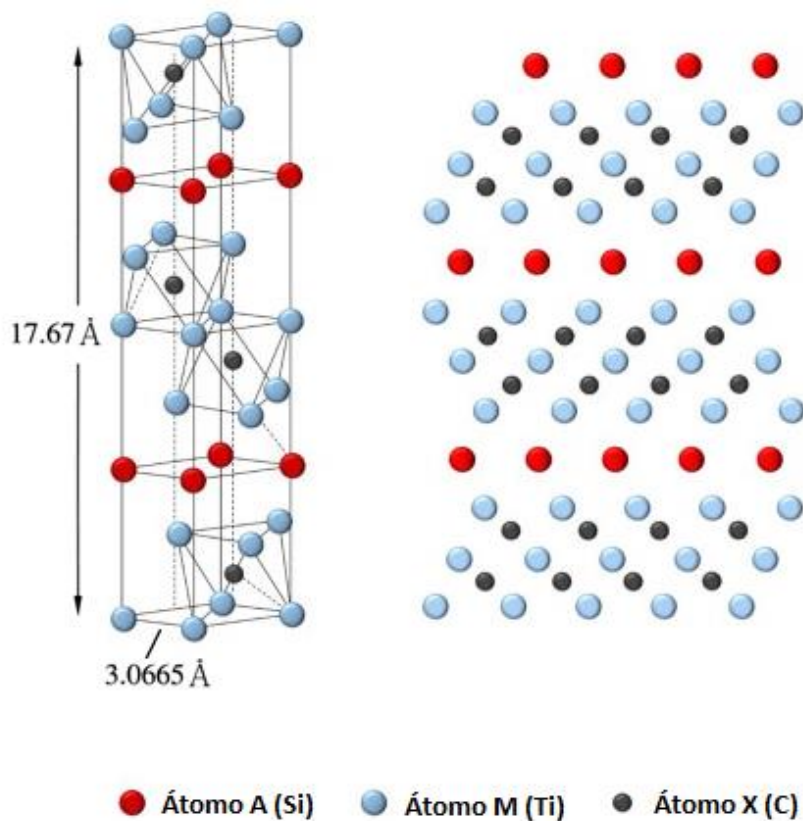


Figura 8: estructura cristalina y simulación esquemática Ti_3SiC_2 [10] [11]

El Ti_3SiC_2 es el más conocido de las fases MAX y ha recibido un aumento de atención en las últimas cuatro décadas debido a su atractiva combinación de propiedades [1], ya que presenta propiedades de cerámicos y metales: elevada tenacidad, alto umbral de crecimiento de fisura por rotura, elevado módulo de Young (de 312 a 326 GPa [12]), baja dureza (6 GPa [12]), excelente resistencia química y elevada resistencia al choque térmico [13]. Algunas de estas características, como el módulo de Young o la elevada resistencia al choque térmico, son debidas a las fuertes cadenas de enlace covalente presentes entre el titanio y el carbono [5].

En la Figura 9 aparece la evolución de la conductividad térmica de algunas fases MAX en función de la temperatura. Como puede observarse, la conductividad térmica del Ti_3SiC_2 es de las más elevadas de las fases MAX, que es superada únicamente por la del Ti_2AlC . Por otro lado, es destacable el hecho de que la conductividad del Ti_3SiC_2 es muy superior a la del titanio.

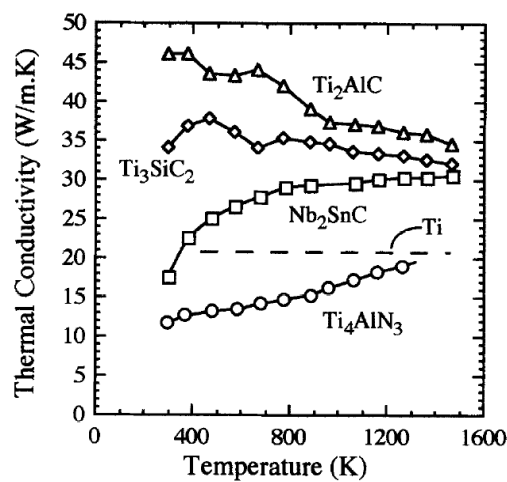


Figura 9: Comparación del efecto de la temperatura en la conductividad térmica para el Ti_3SiC_2 con otras fases MAX y el Ti [14]

Otra de las propiedades más llamativas del Ti_3SiC_2 es su buena conducción eléctrica. Esta propiedad es atribuida a la presencia de enlace metálico en su estructura eléctrica [5]. En la Figura 10 se representa la evolución de la resistividad de algunas fases MAX en función de la temperatura y como puede apreciarse, la resistividad del Ti_3SiC_2 es muy baja [14].

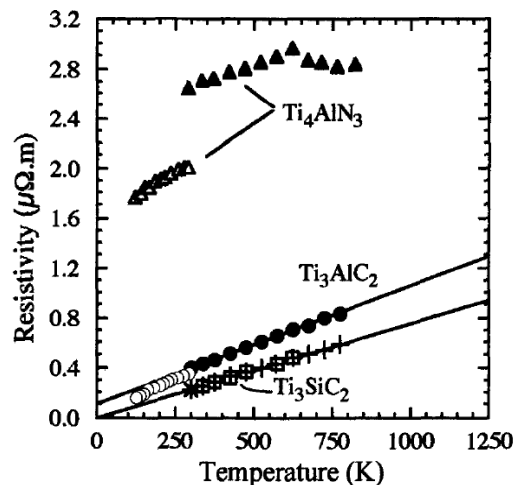


Figura 10: efecto de la temperatura en la resistividad

En el caso del Ti_3SiC_2 , la temperatura de plasticidad es elevada. Las dislocaciones permiten un comportamiento plástico sólo a temperaturas alrededor de 1200 °C. Por otro lado, las muestras policristalinas que presentan orientación aleatoria en su estructura, son frágiles a temperatura ambiente. Sin embargo, si durante el procesado los granos adquieren un elevado grado de orientación, el material resulta ser dúctil a temperatura ambiente. La razón principal para que esto ocurra es la habilidad del Ti_3SiC_2 para deformarse debido a la formación de kink bands [2].

El Ti_3SiC_2 tiene algunas de las propiedades más valoradas de los cerámicos, como por ejemplo que es refractario y con baja densidad, pero también es fácil de mecanizar con herramientas convencionales [1]. Otras propiedades que presenta el Ti_3SiC_2 son alta tolerancia al daño y elevada resistencia a fatiga [2].

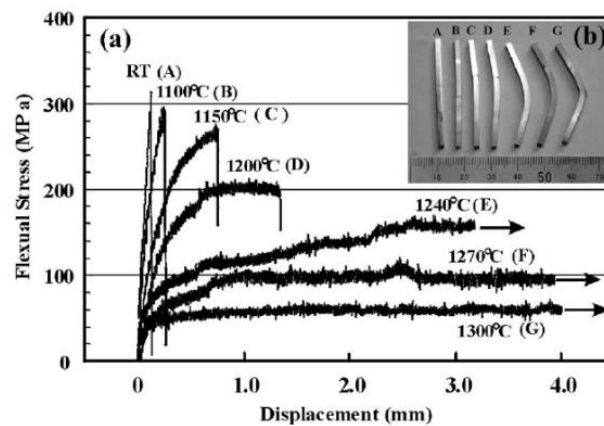


Figura 11: esfuerzo de flexión en función del desplazamiento [15]

También tiene alta resistencia a la flexión [16]. En la Figura 11 se puede observar el esfuerzo de flexión en función del desplazamiento. Puede verse que el material presenta dos zonas diferentes. Hasta llegar a 1200°C aproximadamente, el desplazamiento aumenta con el aumento del esfuerzo de flexión. En cambio, a partir de ahí, el material tiene zonas en las que el esfuerzo de flexión se mantiene prácticamente constante, mientras que el desplazamiento aumenta considerablemente.

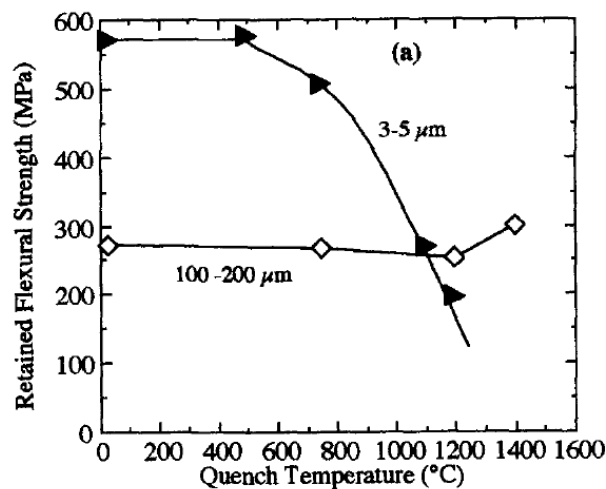


Figura 12: Resistencia a la flexión del Ti_3SiC_2 con respecto a la temperatura de temple, con distintos tamaños de grano [14]

Por otro lado, en la Figura 12 aparece representada la resistencia a flexión del Ti_3SiC_2 en función de la temperatura de temple y se observa la dependencia de la resistencia a la flexión, respecto del tamaño de grano. En el caso de grano fino, la resistencia a flexión disminuye notablemente al aumentar la temperatura. Sin embargo, para grano grueso dicha resistencia se mantiene hasta alcanzar 1200 °C y aumenta a partir de ese punto [14].

Tiene propiedades inusuales a elevadas temperaturas. En contraste con la habitual disminución en el diagrama tensión-deformación a temperaturas elevadas, el Ti_3SiC_2 presenta un aumento. La causa de esta anomalía no ha sido explicada todavía [17].

Su resistencia al desgaste es inferior a la de otros compuestos de la familia de las fases MAX. En la Figura 13 puede verse el desgaste del Ti_3SiC_2 (TSC) comparado con el del TSC/ Al_2O_3 (TSC/A) contra el acero de rodamiento bajo las cargas de 2,5, 5 y 10 N con una longitud de carrera de 8,54 mm a una frecuencia de 6,7 Hz y una duración de ensayo de 12 000 ciclos [18].

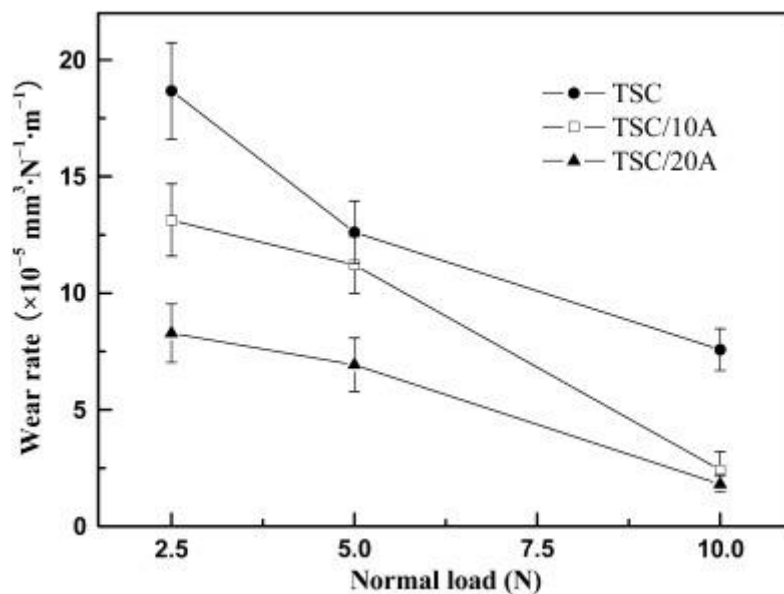


Figura 13: tasa de desgaste del Ti_3SiC_2 (TSC) y del TSC/ Al_2O_3 (TSC/A) [18]

El Ti_3SiC_2 posee un conjunto único de propiedades que podrían convertirlo en un material de considerable impacto tecnológico, sin embargo, su resistencia a la oxidación a temperaturas superiores a 1200 °C en aire, podría no ser suficiente para algunas aplicaciones [9].

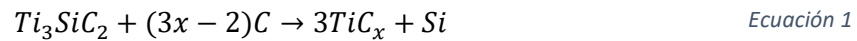
3.3. Antecedentes

La estructura cristalina del Ti_3SiC_2 fue determinada por primera vez en 1969 por Jeitschko y Novotny. Hasta 1994 se había conseguido sinterizar tan sólo tres veces. La primera vez, por Jeitschko y Novotny, fue en estado sólido mediante reacción química de TiH_2 , silicio y grafito a 2000 °C. Las dos veces siguientes, se realizaron a partir de fase gaseosa, partiendo de $SiCl_4$, $TiCl_4$, CCl_4 y H_2 .

Cuando intentaron obtener Ti_3SiC_2 a partir de polvo de Ti, Si y C, apareció TiC además del Ti_3SiC_2 . Todos los autores destacaron la misma problemática para la sinterización; el rango de condiciones favorables para que se dé correctamente la sinterización de Ti_3SiC_2 como única

fase, es muy pequeño [19]. Esto ha dado lugar a que no se dé una unificación en los datos acerca de la temperatura de sinterización y de descomposición del Ti_3SiC_2 .

Algunos autores han indicado que la presencia de carbono en la atmósfera del horno durante el tratamiento de calentamiento puede ser perjudicial para la estabilidad termoquímica del Ti_3SiC_2 , produciendo la descomposición en TiC y gas de Si [16]. La descomposición térmica tiene lugar por la pérdida del elemento A y la formación de un mayor n en la fase MAX y/o MX [20]. La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Siendo $x > 0.8$. En estudios previos, se ha observado que la adición de silicio al inicio podría incrementar dicha conversión. Por otro lado, no se ha observado descomposición por debajo de 1450 °C [21].

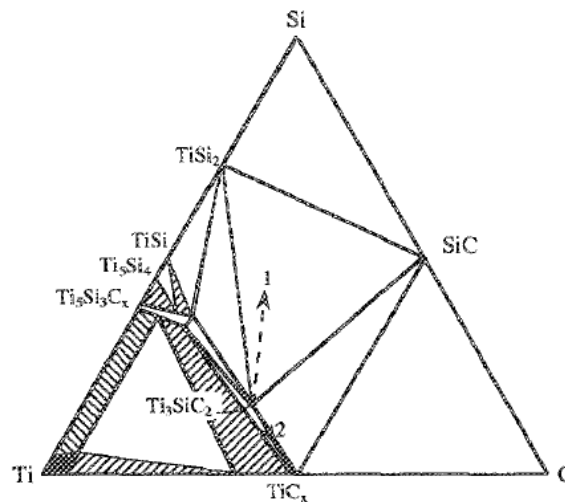


Figura 14: Diagrama de fases Ti-Si-C a 1523 K [9]

De acuerdo al diagrama de fases ternario de Ti-Si-C, mostrado en la Figura 14, la carburación debería producirse por la formación de TiC y SiC , y por lo tanto las superficies serían más duras y con mayor resistencia al desgaste. De manera similar, la silicidación se produciría a partir del SiC y el $TiSi_2$, los cuales son más resistentes a la oxidación que el Ti_3SiC_2 [9]. También se ha observado descomposición en vacío alrededor de 1400 °C [21].

Observando los datos anteriormente citados, se puede concluir que la temperatura de descomposición se encontraría alrededor de 1450 °C, sin embargo hay autores que aseguran que el material se descompone a temperaturas superiores a 1350 °C en atmósfera de N_2 , O_2 o C, llegando en cambio hasta 1600 °C en argón, vacío y tungsteno [13] mientras que otros no han observado descomposición tras alcanzar los 1400 °C en vacío [21]. En contraposición con estos datos, hay quienes afirman que la cantidad de Ti_3SiC_2 final depende del silicio inicial y que han logrado sinterizar la fase MAX a tan solo 1350 °C durante una hora [1].

Estas observaciones dejan clara la necesidad de futuras investigaciones para estudiar la sinterización y estabilidad del Ti_3SiC_2 [21].

3.4. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es un proceso de fabricación en el que se parte del material en polvo para formar la pieza en verde. Es muy utilizada con polvos cerámicos y metálicos y ha sido la técnica utilizada para formar las muestras en este proyecto.

Existen diferentes vías de procesamiento de piezas a partir de polvos: vía seca o vía húmeda.

La más utilizada habitualmente ha sido la vía seca. Los pasos habituales en esta vía son los siguientes: i) mezclado de polvos, ii) compactación de pieza en verde y iii) sinterización. La compactación por vía seca puede realizarse mediante compactación uniaxial o isostática. En la compactación uniaxial, utilizada en este proyecto, los polvos se introducen en un molde y se aplica presión en una única dirección para formar la pieza en verde. En cambio, en la compactación isostática, la presión se ejerce en todas direcciones. La sinterización se realiza en atmósfera y temperatura controlada, para conseguir la consolidación de las partículas de polvo y que adquiera las propiedades mecánicas deseadas [22].

Para formar piezas por vía húmeda, los polvos se dispersan en un medio de suspensión, controlando el pH y con la adición de dispersantes para formar una suspensión estable, con la reología apropiada. La cantidad de sólidos en la suspensión debe ser la máxima posible, manteniendo la estabilidad de la suspensión y las propiedades reológicas. A continuación, la suspensión se cuela en moldes porosos (slip casting) o alternativamente, mediante la adición de un agente espesante, se pueden colar en moldes no porosos. La eliminación del medio de suspensión se realiza en la etapa de secado. Al igual que la vía de procesamiento en seco, la última etapa que supone la consolidación de la pieza, es la etapa de sinterización [22].

3.5. Materiales porosos

Habitualmente, las fases MAX se estudian con un grado de compactación elevado. Sin embargo, en este proyecto se ha investigado la sinterización del Ti_3SiC_2 con una elevada porosidad. En la Figura 15 puede verse la microestructura del Ti_2AlC y en la Figura 16 la microestructura del Ti_3SiC_2 . En ambas figuras puede apreciarse que se trata de materiales con una elevada porosidad.

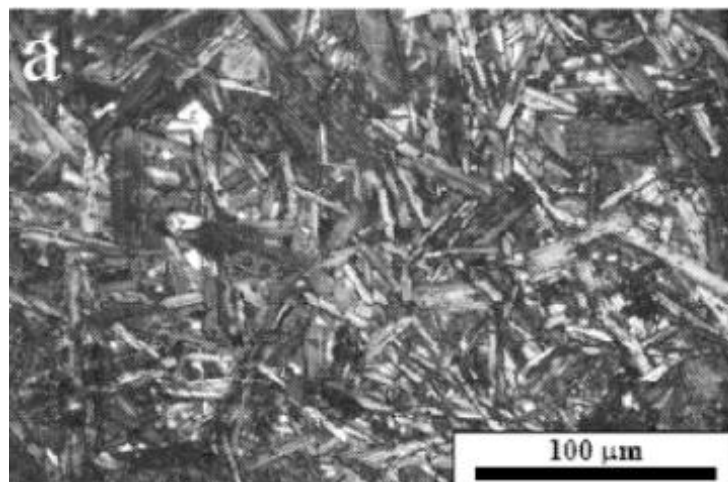


Figura 15: microestructura del Ti_2AlC [23]

En materiales conformados por compactación, un grado elevado de compactación reduce significativamente la porosidad mediante la reducción del tamaño de los poros.

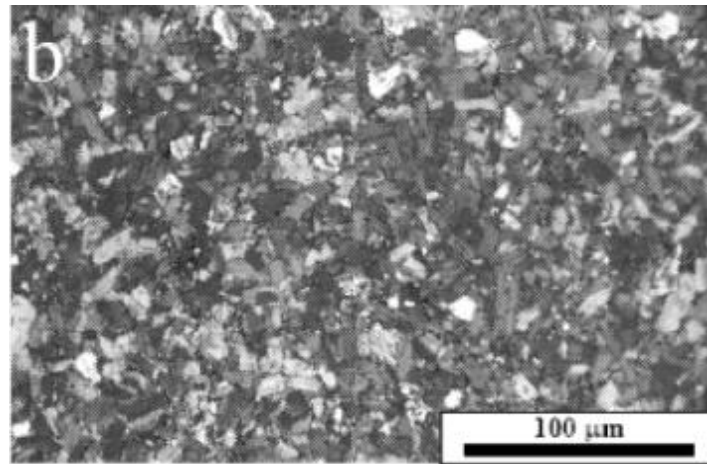


Figura 16: microestructura del Ti_3SiC_2 [23]

En ocasiones resulta interesante la formación de piezas porosas para ciertas aplicaciones en las que se necesita un material ligero o por ejemplo en los catalizadores, donde se prevé que algunas fases MAX, como el Ti_3SiC_2 y el Ti_3AlC_2 , puedan resolver el problema del mal funcionamiento en frío, añadiendo una capa de estos materiales, formada por suspensión coloidal, a la superficie del catalizador [24].

Hasta ahora, se han encontrado problemas en la sinterización de piezas de Ti_3SiC_2 por métodos tradicionales. Debido a esto, se está investigando la sinterización de Ti_3SiC_2 en estado poroso, formando las piezas por compresión o partiendo de polvos en suspensión coloidal [24].

3.6. Aplicaciones actuales

Teniendo en cuenta las propiedades de las fases MAX, especialmente la estabilidad a elevadas temperaturas, resistencia a choque térmico, tolerancia al daño, fácil mecanizado y la excepcional resistencia a la oxidación de algunos de ellos, no es de extrañar que en un principio fueran empleados en aplicaciones a elevadas temperaturas, por ejemplo material para algunos componentes en hornos como resistencias [4]. Además, el Ti_3SiC_2 se utiliza en intercambiadores de calor, ya que es un excelente conductor térmico, con una conductividad que no disminuye con el aumento de temperatura, presenta estabilidad química, fácil mecanizado y excelente resistencia térmica [14].

Además de las aplicaciones a altas temperaturas, se encuentran las aplicaciones eléctricas. Por ejemplo, la primera aplicación comercial de Ti_3SiC_2 fue como objetivos de pulverización para deposiciones de contacto eléctrico. También se investigó su uso en la producción de electrodos de cloro [4].

Debido a su buena conductividad eléctrica y propiedades tribológicas, además de las propiedades mecánicas aceptables, se ha demostrado que las fases MAX como Ti_3SiC_2 y Ti_3AlC_2 son mejores que el carbono para la producción de pantógrafos para trenes eléctricos.

En los últimos años se han desarrollado algunos proyectos en China relacionados con trenes de alta velocidad [25].

Otras aplicaciones son elementos de corte, microelectrónica, biomateriales, materiales amortiguadores (elevadas rigidez y temperatura), materiales resistentes a la corrosión, revestimientos superficiales y aplicaciones de defensa y nucleares [25].

3.7. El futuro de las fases MAX

Lo más urgente en la investigación de las fases MAX es descubrir aplicaciones comerciales viables. Cuanto más amplio sea el mercado comercial de las fases MAX, más se estimulará su investigación y desarrollo [25]. El fácil mecanizado que presentan el Ti_3SiC_2 y otras fases MAX, es de gran importancia para permitir una fabricación relativamente económica de prototipos, pudiendo ser testeados en una amplia variedad de aplicaciones, rápida y económicamente. De igual modo, esta característica es importante para las tolerancias. En muchas aplicaciones, tales como motores, las tolerancias requeridas son más exigentes de lo que realmente se puede fabricar por presión o procesos de sinterización, por lo que habitualmente se requiere de un paso de mecanización tras la fabricación. Las ventajas en este sentido de las fases MAX sobre otros materiales cerámicos, es que se pueden mecanizar fácilmente tras la sinterización, sin embargo, los otros cerámicos tienen que ser calentados de nuevo, lo que provoca una posterior pequeña contracción. A todo esto hay que añadir que unir cerámicos a otros materiales no es sencillo, siendo las fases MAX una alternativa debido a su fácil mecanizado, por ejemplo en los tubos utilizados por las industrias petroquímicas y químicas de elevada longitud; plantearía un verdadero desafío de procesamiento para cualquier material cerámico tradicional que exista en la actualidad, pudiendo utilizar en su lugar tuberías fabricadas con fases MAX mediante extrusión y uniendo posteriormente los extremos por roscado [2].

Se han logrado grandes avances, sin embargo, todavía quedan muchas preguntas sin resolver y obstáculos que superar. Algunas de las cuestiones que hoy en día se están investigando en todo el mundo son [4]:

- ¿Podemos extender el número de fases MAX conocidas?
- ¿Cómo afectan los defectos de la microestructura a las propiedades térmicas y eléctricas?
- ¿Hasta qué punto las propiedades pueden controlarse en soluciones sólidas o controlando la microestructura?
- ¿Por qué tienen tan buena resistencia a los choques térmicos?
- ¿Qué determina su resistencia al cizallamiento?
- ¿Pueden ser procesados utilizando materiales base (“polvos”) más económicos?
- ¿Qué beneficios puede tener combinar las fases MAX con metales o cerámicos en materiales compuestos? [4]

4. Métodos experimentales

4.1. Material de partida

El material de partida utilizado es un polvo comercial prealeado, Ti_3SiC_2 , con nombre comercial 312 Maxthal, suministrado por la empresa Kanthal.

En la vía húmeda, se emplearon:

- Espesante: metilcelulosa de baja viscosidad (4000 mPa·s), Aldrich.
- Dispersante: se utilizó polietilenimina, PEI, suministrada por la empresa Aldrich con Mw 25.000.

En la vía seca, se empleó como lubricante cera acrawax™ C, $C_{38}H_{76}N_2O_2$ de la empresa Lonza.

4.1. Procesamiento del material

4.1.1. Vía húmeda

Para ajustar el pH de la suspensión, se prepararon ácidos y bases diluidos. Basándose en la experiencia del grupo de trabajo, se prepararon una disolución de 50 ml de ácido nítrico (HNO_3), 1M, 65% peso, según los siguientes cálculos:

Se partió de la Ecuación 2, molaridad (M), para despejar el valor de los moles de soluto.

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} = 1 M = \frac{\text{moles de soluto}}{0,05 L} \quad \text{Ecuación 2}$$

De ese modo se obtuvieron los moles de soluto de HNO_3 (Ecuación 3).

$$\text{moles de soluto} = n_{HNO_3} = 1 M \times 0,05 L = 0,05 \text{ moles} \quad \text{Ecuación 3}$$

Se calculó el peso atómico del HNO_3 con la Ecuación 4.

$$\begin{aligned} \text{Peso atómico } HNO_3 &= 1,0079 \frac{g}{mol} + \frac{14,0067 g}{mol} + 3 \times 15,9994 \frac{g}{mol} \\ &= 63,0128 g/mol \end{aligned} \quad \text{Ecuación 4}$$

Con esos datos, se calculó la masa de HNO_3 (Ecuación 6), despejándolo de la Ecuación 5.

$$\text{moles de soluto} = n_{HNO_3} = 0,05 \text{ moles} = \frac{\text{masa}[g]HNO_3}{\text{masa atómica}} = \frac{\text{masa}[g]HNO_3}{63,0128 g/mol} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\text{masa } HNO_3 = 3,1506 g \quad \text{Ecuación 6}$$

Teniendo en cuenta la densidad del HNO_3 (Ecuación 7), se calculó el volumen con la Ecuación 8.

$$\rho_{HNO_3} = 1,51 \frac{g}{cm^3} = 1510 \frac{g}{l} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$V_{HNO_3} = \frac{\text{masa } [g] HNO_3}{\rho_{HNO_3}} = 2,09 ml \quad \text{Ecuación 8}$$

Se aplicó un porcentaje en peso del 65% y se llegó a la Ecuación 9, con la que se obtuvo el volumen final de HNO_3 .

$$\frac{V_{HNO_3}}{0,65} = 3,2 \text{ ml de } HNO_3 \quad \text{Ecuación 9}$$

El resto hasta llegar a los 50 ml de disolución, es decir 46,8 ml, se rellenó con agua desionizada y se mezcló con una mosca (Figura 17).



Figura 17: mezcla ácido

A continuación, se preparó la disolución de 50 ml de base hidróxido de tetrametilamonio, HTMA, 0,1 M, 25% peso.

Se partió de la Ecuación 10, para despejar los moles de soluto según la Ecuación 11

$$M = \frac{\text{moles des oluto}}{\text{litros de disolución}} = 0,1 \text{ M} = \frac{\text{moles de soluto}}{0,05 \text{ L}} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\text{moles desoluto} = n_{HNO_3} = 0,1 \text{ M} \times 0,05 \text{ L} = 0,005 \text{ moles} \quad \text{Ecuación 11}$$

Por otro lado, se calculó el peso atómico del HTMA con la Ecuación 12.

$$\begin{aligned} \text{Peso atómico HTMA} &= 1,0079 \text{ g/mol} \times 13 + 12,011 \text{ g/mol} \times 4 + 14,0067 \text{ g/mol} \\ &+ 15,9994 \text{ g/mol} = 91,1528 \text{ g/mol} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 12}$$

Se utilizó el valor de los moles de soluto obtenidos con la Ecuación 11 y el peso atómico, para llegar a la Ecuación 13 y se despejó la masa de HTMA (Ecuación 14).

$$n_{HNO_3} = 0,005 \text{ moles} = \frac{\text{masa}[g]HTMA}{\text{pesoatómico}} = \frac{\text{masa}[g]HTMA}{91,1528} \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\text{masaHTMA} = 0,4558 \text{ g} \quad \text{Ecuación 14}$$

Se tomó la densidad del HTMA como dato (Ecuación 15).

$$\rho_{HTMA} = 1.016 \text{ g/cm}^3 = 1016 \text{ g/l} \quad \text{Ecuación 15}$$

Con ese dato y con el valor obtenido para la masa (Ecuación 14), se calculó el volumen de HTMA con la Ecuación 16.

$$V_{HTMA} = \text{masa [g] HTMA} / \rho_{HTMA} = 0,45 \text{ ml} \quad \text{Ecuación 16}$$

Teniendo en cuenta que tiene una concentración en peso del 25%, se obtuvo el volumen final de HTMA en la Ecuación 17:

$$\frac{V_{HTMA}}{0,25} = 1,8 \text{ ml de HTMA} \quad \text{Ecuación 17}$$

Finalmente, se añadieron 48,2 ml de agua desionizada para obtener 50 ml de disolución y se mezcló en un agitador magnético.

4.1.1.1. Preparación de la suspensión

Se preparó una mezcla de 50 ml de metilcelulosa (MC), en una concentración de 10 g/L, con agua desionizada, agitándolo a mano, con una espátula, y finalmente con un agitador magnético. Se ajustó el pH a 9,6, añadiendo HNO_3 y HTMA (0.1 M). A continuación, se añadió PEI en concentración 1/10 y se ajustó el pH de nuevo a 9,6 de la misma manera.

Se añadió el polvo, Ti_3SiC_2 , hasta una concentración de 26% en volumen. En esta etapa se utilizaron unas palas (batidora) para facilitar que la mezcla fuera homogénea. El polvo se añadió en pequeñas cantidades, mientras se midió el pH y se corrigió continuamente a 9,6.

4.1.1.2. Molienda

Se introdujo la suspensión en un recipiente de 125 ml de volumen. La suspensión ocupó un tercio del mismo, otro tercio del recipiente se ocupó con bolas y el resto de aire (Figura 18). Finalmente el molino se introdujo dentro de un receptáculo cilíndrico que gira en un rodillo motorizado, Figura 19, y se tuvo durante una hora. Durante la molienda, las bolas golpean a la suspensión por el movimiento del rodillo y así se rompen los posibles aglomerados de la suspensión y se consigue una mayor homogeneidad de ésta.

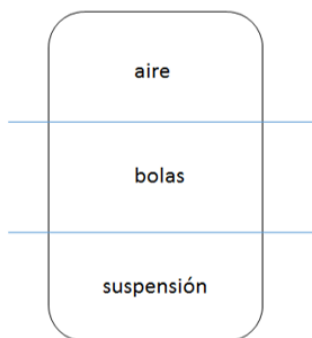


Figura 18: porcentajes del recipiente para el molino



Figura 19: molino

4.1.1.3. Secado

Se coló la suspensión en unos moldes de silicona con forma regular, como se muestra en la Figura 20. Los moldes se colocaron en una estufa a 80 °C durante tres días, para eliminar el agua (Figura 21).



Figura 20: suspensión en moldes de silicona



Figura 21: secado en estufa

Tras este tiempo, se sacaron las muestras (Figura 22) y se cortaron con una serreta, para llevar a cabo la sinterización en diferentes condiciones.

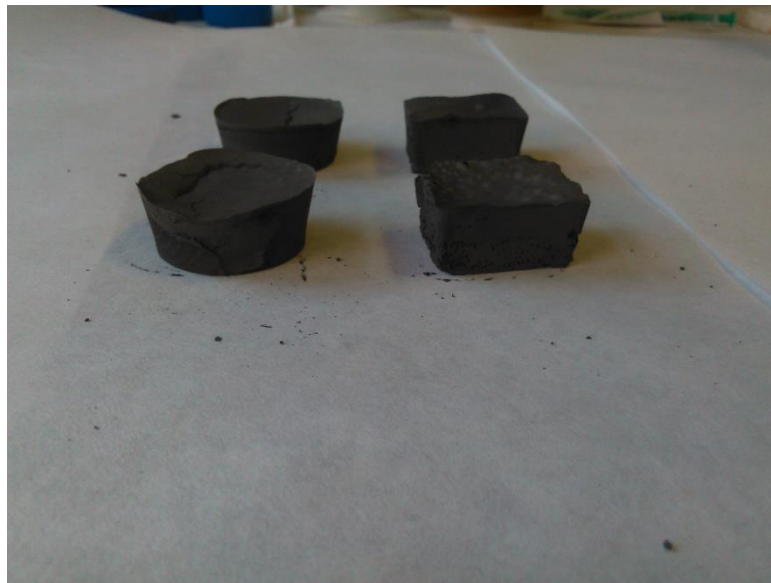


Figura 22: muestras en verde

4.1.2. Vía seca

4.1.2.1. Preparación de los polvos

Los polvos se recibieron mezclados en las proporciones de Ti, Si y C adecuados para la formación de la fase MAX. Además, personal del grupo de trabajo preparó esos polvos previamente a la realización de este proyecto, mezclándolos, durante media hora, con un 1,5% de cera acrawaxTM C como lubricante. Para el mezclado se utilizó una túbula y para medir la masa de cada componente, se empleó una balanza precisa Sartorius con 0,0001 g de precisión. La adición del lubricante permitió reducir la fricción entre las partículas y aumentar la densidad en verde.

4.1.2.2. Compactación

Para la compactación se utilizó la prensa hidráulica uniaxial en frío de la Figura 23, con matriz circular de 16 mm de diámetro. Se colocó polvo lubricante, estearato de zinc, en la matriz y se introdujo el polvo de Ti_3SiC_2 . Se aplicó presión hasta 800 MPa y se mantuvo durante un minuto. Pasado ese tiempo, el polvo introducido de Ti_3SiC_2 había formado una pieza en verde.



Figura 23: prensa hidráulica uniaxial



Figura 24: montaje para sacar las muestras de la prensa hidráulica uniaxial.



Figura 25: detalle del montaje para sacar la muestra de la prensa hidráulica uniaxial.

4.2. Caracterización

Durante el proyecto se llevaron a cabo ensayos con el fin de caracterizar las muestras y profundizar en la porosidad, la composición de fases, la microestructura y su comportamiento con la temperatura (análisis térmico). También se profundizó en el proceso de sinterización, con el fin de conectar los efectos de los parámetros de la sinterización sobre las muestras.

4.2.1. Determinación de la porosidad

Para obtener la porosidad de las piezas, se utilizó el método de Arquímedes. Dicho ensayo se realizó primero con todas las muestras en verde y después de la sinterización.

El método de Arquímedes se realizó utilizando como medio etanol. En primer lugar, se procesan las muestras en seco. Después, se introducen en vasos de precipitados con etanol, colocados dentro de una secadora, como en la Figura 27. La secadora se conecta a la línea de vacío, siguiendo el esquema de la Figura 26, cuyo montaje se muestra en la Figura 28.

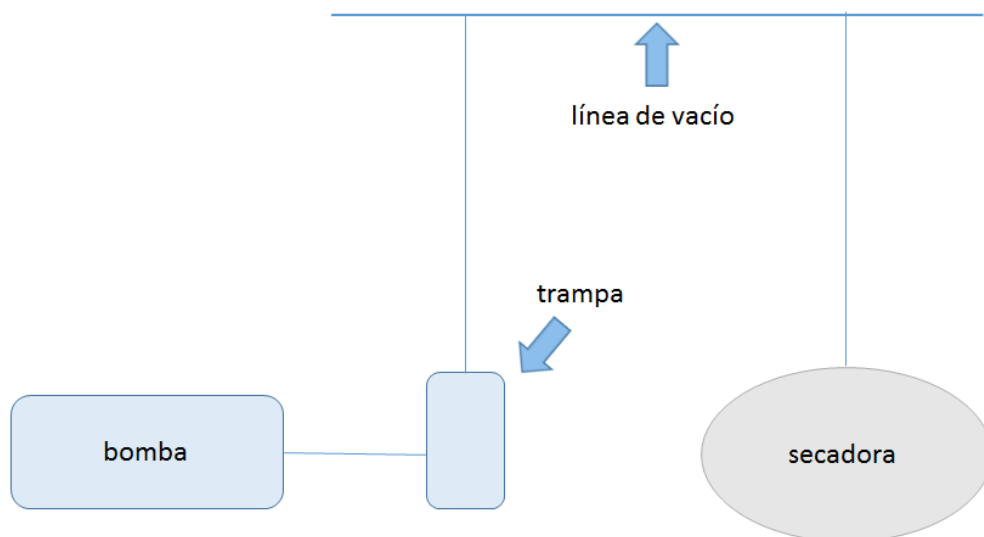


Figura 26: esquema de conexión con la línea de vacío

Entre la línea de vacío y la bomba, se coloca una trampa para que el etanol que pueda salir de la secadora, se quede en ese recipiente y no dañe la bomba.



Figura 27: secadora

Se enciende la bomba y se abren las conexiones desde la bomba hasta la secadora. Esto hace que el etanol se introduzca en los poros de la muestra, provocando un burbujeo en los vasos de precipitados. Se mantiene el circuito con la bomba conectada durante una hora; tiempo suficiente para que el burbujeo haya cesado.

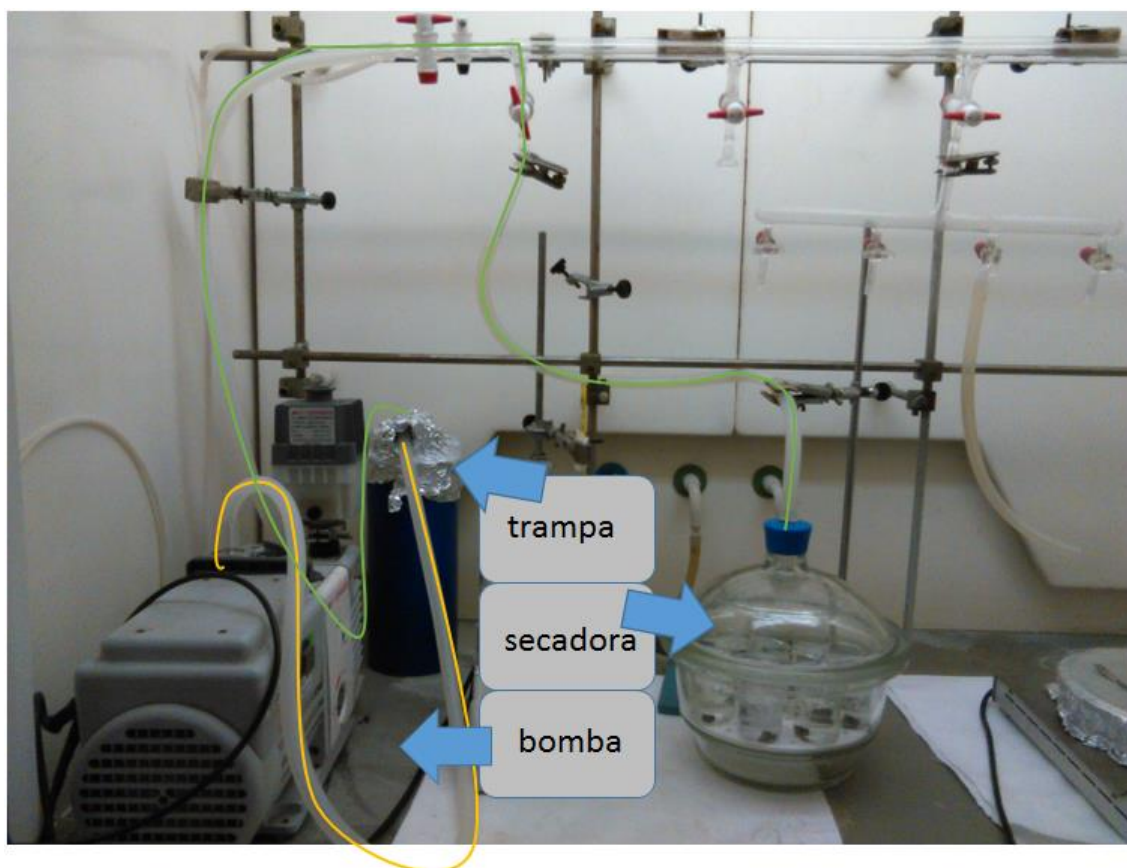


Figura 28: montaje de la línea de vacío

A continuación, se para la bomba y se sacan de la secadora los vasos de precipitados con las muestras. Se mide el peso húmedo de la muestra y el peso en suspensión dentro de un vaso de precipitados con etanol, tal y como se muestra en la Figura 29. Todas las medidas de la masa se realizaron con una báscula precisa, Sartorius, con precisión 0,0001 g.

Para la medida de la masa, en primer lugar, se coloca una muestra en el punto marcado en rojo en la Figura 29 y se obtiene el peso en suspensión. A continuación, se seca levemente con un papel y se coloca en el punto marcado en azul, donde se obtiene el peso húmedo.



Figura 29: ensayo de Arquímedes

Los resultados obtenidos en el ensayo se utilizaron para calcular la porosidad total, así como la porosidad abierta y cerrada, siguiendo la norma ASTM C20-00. Se tomaron como dato las densidades del Ti_3SiC_2 (Ecuación 18) y del etanol (Ecuación 19).

$$\rho_{Ti_3SiC_2} = 4,6970 \text{ g/cc} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\rho_{etanol} = 0,7848 \text{ g/cc} \quad \text{Ecuación 19}$$

Se calculó la densidad de la muestra utilizando la Ecuación 20.

$$\text{Densidad } (\rho) = \frac{\text{masa en seco} \times \rho_{etanol}}{\text{masa húmedo} - \text{masa suspendida}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Con la Ecuación 21 se obtuvo la porosidad total.

$$\text{Porosidad total } (\%) = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{Ti_3SiC_2}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

A continuación se calculó la porosidad abierta, utilizando la Ecuación 22.

$$\text{Porosidad abierta } (\%) = \left(\frac{\text{masa húmedo} - \text{masa seco}}{\text{masa húmedo} - \text{masa suspendida}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación 22}$$

Por último, la porosidad cerrada se obtuvo como diferencia de las dos anteriores con la Ecuación 23.

$$\text{Porosidad cerrada (\%)} = \text{Porosidad total (\%)} - \text{Porosidad abierta (\%)} \quad \text{Ecuación 23}$$

4.2.2. Difracción de rayos X

Para el análisis de fases de las muestras, tanto sinterizadas como en verde, así como del polvo, se empleó difracción de rayos X (XDR, X-Ray Difraccion). Además, sobre cada una de las muestras sinterizadas, se analizó la superficie interior y exterior. El equipo empleado fue Philips X'Pert y el software para adquisición y tratamiento de datos fue HighScore. Para identificar los picos también se utilizaron los patrones incluidos en PCPDFWIN, utilizando los códigos recogidos en la Tabla 2.

Tabla 2: códigos utilizados en HighScore y PCPDFWIN

Elemento	Código
Ti_3SiC_2	01-074-0310
TiC	03-065-0242
$TiSi$	00-017-0424
SiC	00-001-1119
TiO_2 – rutilo	00-001-1292
SiO_2 – cristobalita	00-001-0424

En el ensayo se utilizó un tubo generador de RX con una corriente de 40 mA, un potencial acelerador de los electrones de 40 kV. Durante todos los ensayos se empleó radiación de la línea K_α del Cu ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$). Los ensayos se realizaron con barridos para ángulos 2θ entre 10° y 100° con un paso de $0,02^\circ$.

Para que el ensayo se realice correctamente y con el fin de minimizar el ruido en los datos obtenidos, la superficie sobre la que inciden los rayos X debe ser lo más plana posible. En la Figura 30 puede verse la preparación para el ensayo de polvo en verde de Ti_3SiC_2 colocado sobre una placa que actúa de soporte.

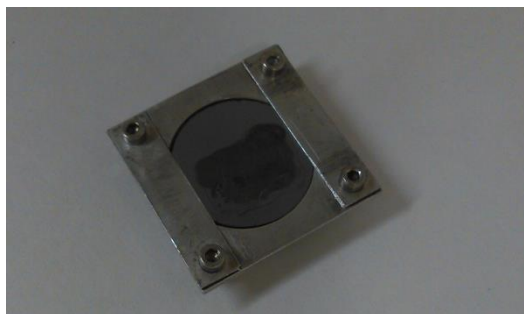


Figura 30: preparación de polvo para ensayo de rayos X

Con los datos obtenidos en el ensayo de rayos X, exportados a Excel, se procesaron los datos para representar el difractograma en intensidad relativa. Después, se identificó el pico más alto de cada fase presente y se tomó la intensidad correspondiente a cada uno. Esas intensidades se normalizaron con respecto al máximo y se dividió cada una por la suma de todas, según la Ecuación 24, donde χ_A es la fracción molar de la fase A y χ_A y χ_B son las intensidades relativas de los picos más altos de las fases A y B, respectivamente.

$$\chi_A = \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} \quad \text{Ecuación 24}$$

Para identificar los picos, se utilizó el programa HighScore, haciendo una búsqueda de los elementos con los códigos indicados

4.2.3. Preparación metalográfica.

La preparación metalográfica se realizó para observar correctamente la microestructura de las muestras en un microscopio. Las piezas embutidas se cortaron con una serreta o con la microcortadora con disco de diamante mostrada en la Figura 31.



Figura 31: microcortadora

4.2.3.1. Embutido

La primera parte de la preparación metalográfica consistió en embutir las piezas en un cilindro de resina, que permitió manipular la muestra en las siguientes fases de la preparación. En este proyecto se llevaron a cabo dos tipos de embutido: en caliente y en frío.

Tabla 3: embutidos realizados

Sinterización y vía de formación	Embutido en caliente	Embutido en frío
Vacío a 1400°C durante 4h (vía húmeda)	X	X
Argón a 1400°C durante 4h (vía húmeda)	X	X
Argón a 1400°C durante 6h (vía húmeda)	X	X
Argón a 1400°C durante 12h (vía húmeda)		X
Argón a 1400°C durante 12h (compresión uniaxial)		X

4.2.3.1.1. Embutido en caliente

El embutido en caliente se realizó en la embutidora de la Figura 32. Se colocó la muestra y se añadió resina conductora. A continuación, se cerró la embutidora y se llevaron a cabo los ciclos programados. Debido a la presión y a la temperatura, la muestra quedó embutida en el cilindro de resina; como se puede ver en la Figura 33.



Figura 32: embutidora



Figura 33: cilindro de resina

4.2.3.1.2. Embutido en frío

Cuando las muestras se embutieron en resina conductora mediante embutido en caliente, la estructura del material no se pudo observar correctamente en el microscopio de barrido y la resina aparecía infiltrada en los bordes. Para solucionar esos problemas, se procedió al embutido en frío que permitió el infiltrado de la resina y facilitó una buena imagen en el microscopio de barrido.

Para preparar la resina, se mezclan las dos fases de la misma. En un vaso de plástico, se mezclaron y pesaron ambas fases en las proporciones que indica el fabricante. Se utilizó una báscula precisa Sartorius con precisión 0,0001 g para pesar. Se agitó la mezcla con una espátula, hasta que fue homogénea y se dejó reposar unos minutos, para que desaparecieran las burbujas introducidas por la agitación. Esta resina dura 12 horas sin curar, tiempo suficiente para el infiltrado; con una única mezcla se han podido rellenar varios moldes.

En este caso, el embutido no se realiza en una embutidora, sino en unos moldes. Para conseguir el infiltrado, es necesario un montaje que permita realizar vacío en el recipiente en el que se encuentre la muestra y a continuación introducir la resina. El laboratorio no disponía de un equipo específico, por lo que en este proyecto se ha ideado un montaje para conseguirlo, siguiendo el esquema de la Figura 34.

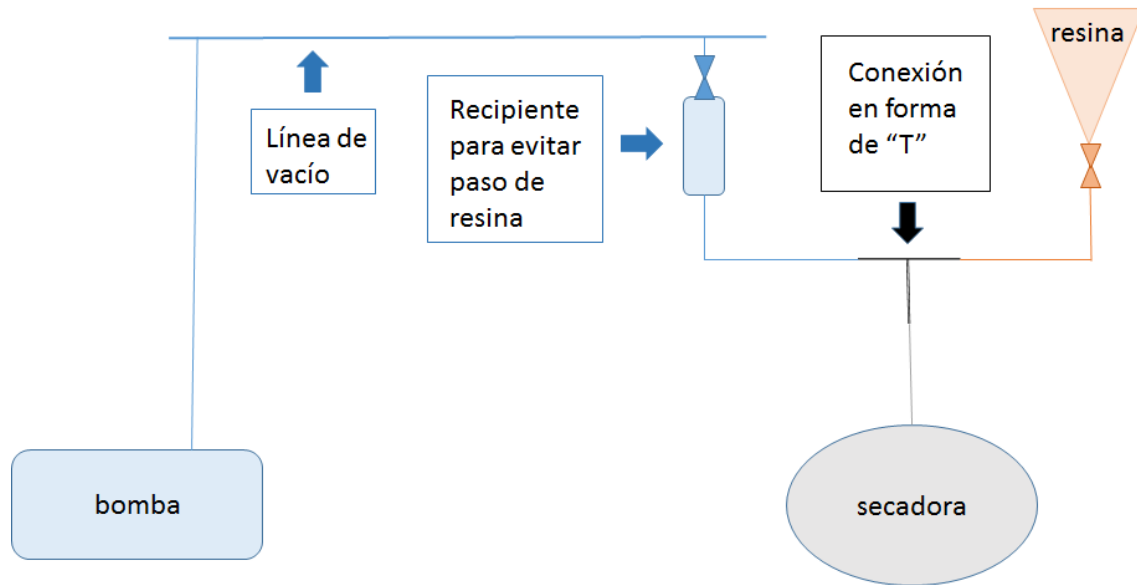


Figura 34: esquema del montaje para resina infiltrada

Para realizar la embutición mediante este procedimiento, la muestra a embutir se coloca en un molde cilíndrico con tapa desmontable en la parte inferior (Figura 36) y se introduce en una secadora, conectada mediante una "T" a la línea de vacío por un lado y a un recipiente con resina por otro lado, como aparece en la Figura 35. La conexión con el recipiente que contiene la resina se mantiene cerrada inicialmente, mientras se hace vacío en la secadora. Además, en el otro lado de la unión en forma de "T", se coloca un recipiente que permite cerrar la conexión con la bomba, para poder cerrarla en caso de que la resina se dirija por la línea de vacío hacia la bomba.

Tras veinte minutos haciendo vacío en la secadora, se cierra la conexión con la bomba y se abre la línea de la resina, para que pueda llegar hasta el molde. Una vez lleno, se cierra el paso de la resina y se saca el molde de la secadora. Se deja reposar durante mínimo 8 horas para que la resina endurezca.

Cuando la resina ha endurecido, se sacan los cilindros de resina de los moldes (Figura 36).

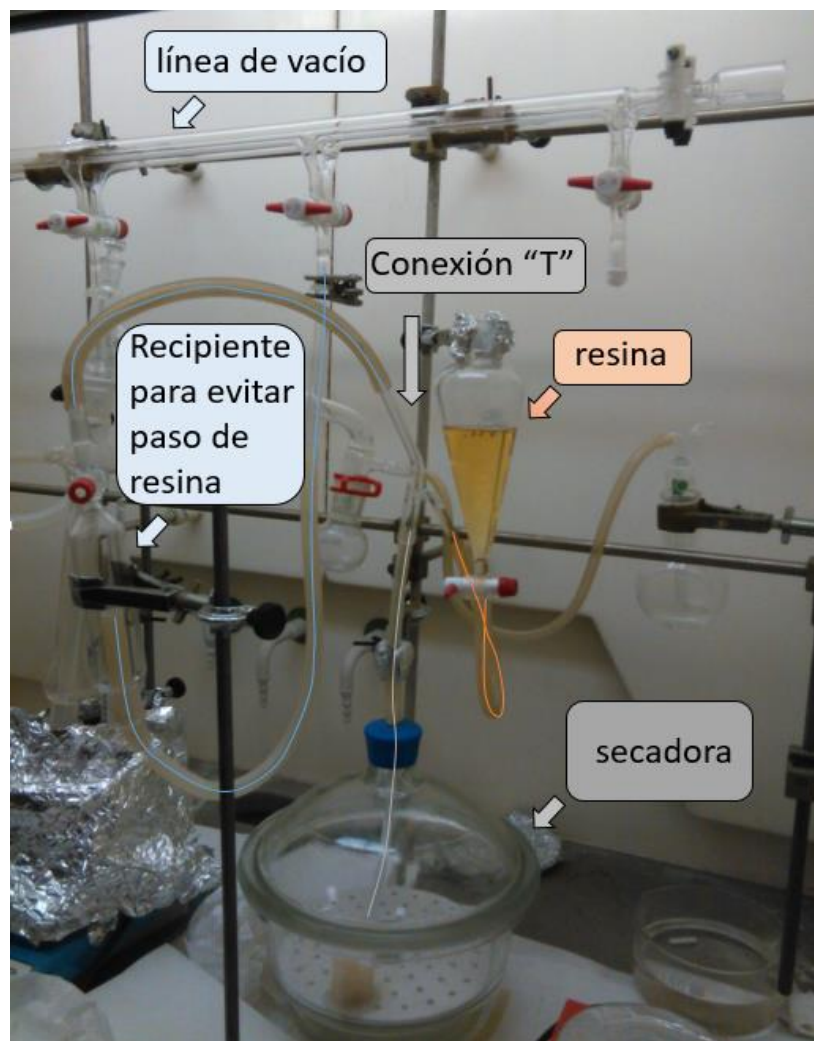


Figura 35: montaje para resina infiltrada



Figura 36: moldes con resina infiltrada

4.2.3.2. Desbastado

Tras la embutición, se realizó el desbastado de la superficie de las piezas en la desbastadora mostrada en la Figura 37.



Figura 37: máquina de desbastado

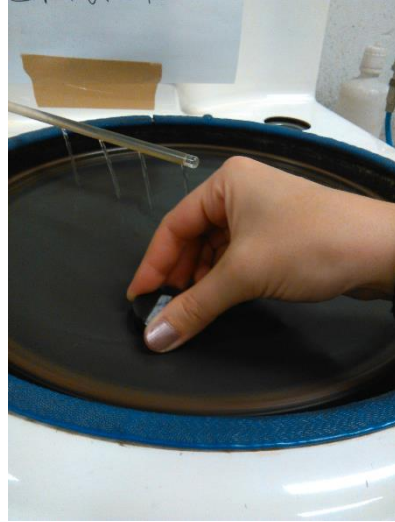


Figura 38: desbastado

Se empezó utilizando un papel de lija de SiC de $320\ \mu\text{m}$, luego uno de $600\ \mu\text{m}$ y finalmente uno de $1000\ \mu\text{m}$ (Figura 38). Con cada uno de los papeles de lija, la pieza se desbastó en una dirección cualquiera y después en la dirección perpendicular a ésta. Para pasar de un papel de lija a otro, la pieza se limpió en una máquina de ultrasonidos. Se termina de desbastar en cada dirección cuando, observando la pieza en un microscopio (Figura 39), desaparecen las marcas del desbastado anterior.



Figura 39: muestra en el microscopio

4.2.3.3. Pulido

Una vez finalizado el desbastado, se realizó el pulido con diamante (Figura 40). Se utilizó en primer lugar abrasivo de Al_2O_3 de $3\ \mu\text{m}$ y después Al_2O_3 de $1\ \mu\text{m}$. Esta etapa finaliza cuando desaparecen las marcas del desbastado.

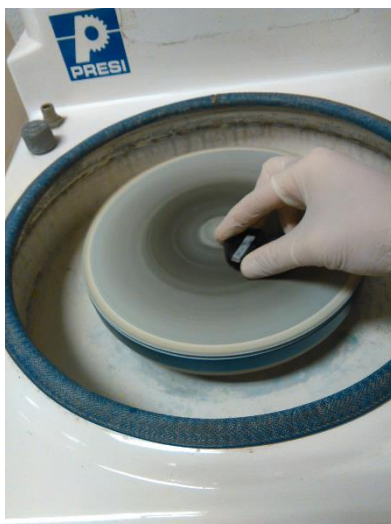


Figura 40: pulido

4.2.4. Análisis térmico

Para este proyecto se ha utilizado el equipo SETSYS Evolution de la empresa Bonsai Advanced Technologies, que permite hacer medidas de dos técnicas de análisis térmico a la vez: termo gravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA “Differential Thermal Analysis”).

El ensayo se ha realizado para el polvo tal y como se recibe, y consta de un material de referencia inerte frente al cual se registran los cambios con respecto a la muestra a ensayar. En la técnica DTA se miden los cambios de temperatura en la muestra. Para la técnica TG, la magnitud física a medir es la variación de masa en la muestra.

Los ensayos se han realizado bajo atmósfera protectora de Argón, hasta temperaturas de 1500 °C con rampas de calentamiento y de enfriamiento de 20 °C/min.

4.2.5. Caracterización microestructural

El equipo empleado en la caracterización microestructural es un microscopio electrónico de barrido, Scanning Electron Microscope (SEM), modelo Philips XL-30, con filamento de W. Mediante las observaciones de las muestras en el SEM, se analizó el grado de sinterización de las muestras, la porosidad y las posibles fases:

4.2.5.1. Imágenes de SEM (Scanning Electron Microscope – Microscopio Electrónico de Barrido)

Las imágenes se crean a partir de las señales que se generan por parte de los electrones secundarios y retrodispersados, cuando la muestra es bombardeada con un haz de electrones en condiciones de ultra alto vacío.

4.2.5.2. EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

Técnica analítica que se utilizó para identificar los elementos presentes en las muestras sinterizadas y la cantidad de cada uno de ellos. Para obtener esta información, la técnica se basa en la respuesta única de cada elemento ante una fuente de excitación de rayos X. Con este método se analizaron diferentes puntos de las muestras que, debido a un diferente color, parecían presentar diversas composiciones.

4.2.5.3. Mapping

Se utilizó para analizar la composición química de un área de las muestras sinterizadas. Mediante esta técnica se obtuvo un mapa de las áreas analizadas, donde aparecen diferentes colores indicando cada fase, así como el porcentaje de cada una.

4.2.6. Sinterización

Las sinterizaciones se llevaron a cabo en vacío y en atmósfera de Argón, a diferentes temperaturas y tiempos de sinterización.

4.2.6.1. Sinterización en vacío

Las sinterizaciones en atmósfera de vacío se realizaron en el horno tubular de ultra alto vacío (Carbolite-Hut15/50/450) con un nivel de vacío mínimo de 10^{-5} mbar. Las muestras se introdujeron en el horno dentro de una barquilla con bolas de zircona en la base, para evitar que se adhiriera a la barquilla, y con una tapa, para evitar ensuciar el horno (Figura 41).



Figura 41: barquilla

Los ciclos de sinterización en este horno se programaron con rampas de aumento y disminución de temperatura de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y 4 horas de sinterización a temperatura constante de $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, como en el esquema mostrado en la Figura 42.

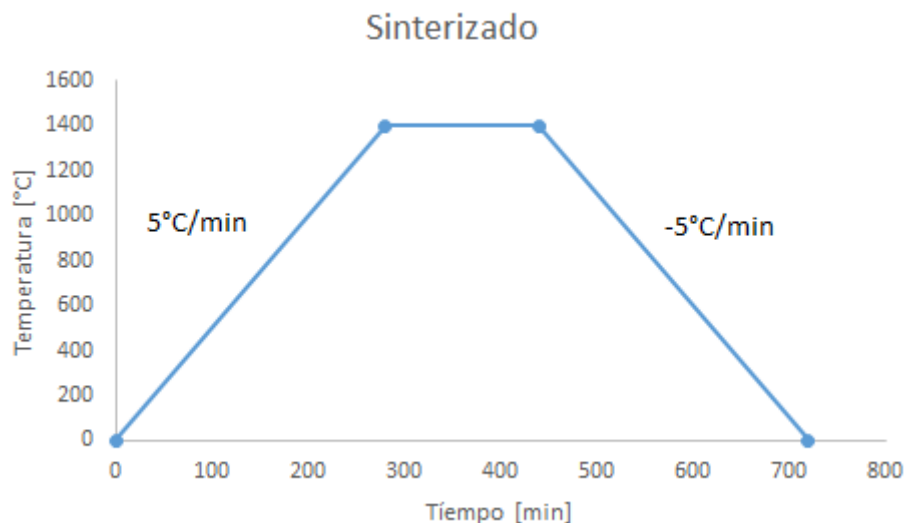


Figura 42: programación de sinterización en horno de vacío

4.2.6.2. Sinterización en Argón

El horno C5 mostrado en la Figura 43 alcanza una temperatura máxima de sinterización de 1400 °C y permite elegir entre diferentes atmósferas.



Figura 43: horno C5

En este proyecto, las sinterizaciones realizadas en este horno se llevaron a cabo a 1400 °C en atmósfera de Argón.

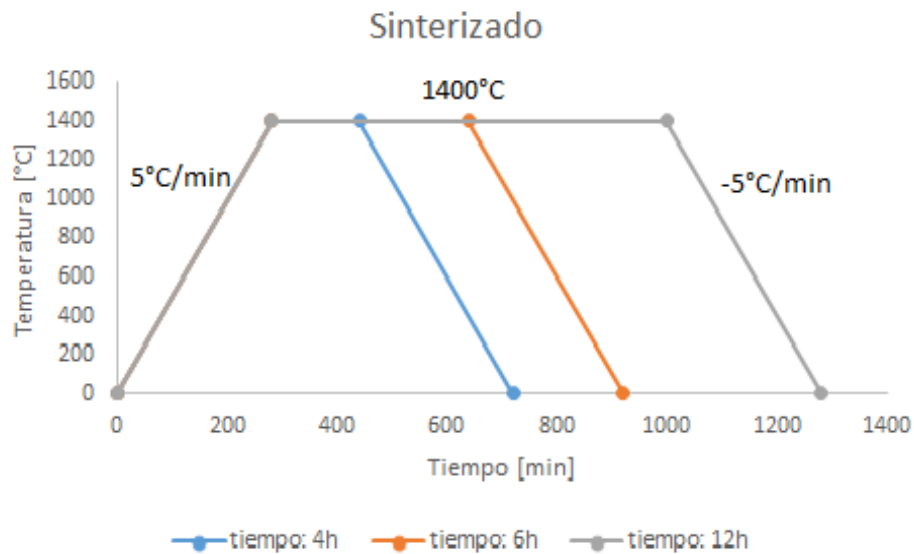


Figura 44: esquema de programación de la sinterización en el horno C5

La sinterización se programó siguiendo el esquema de la Figura 44, donde se puede ver que comienza con una rampa de aumento de temperatura lineal, a una velocidad de 5 °C/min, partiendo de temperatura ambiente, hasta llegar a la temperatura de sinterización. Se mantuvo a esa temperatura durante el tiempo de sinterización deseada y después se disminuyó a 5 °C/min hasta llegar a temperatura ambiente.

Para introducir las piezas en su interior, las muestras se colocaron en una barquilla con tapa, cubriendo la base de la barquilla con bolas de circonia (Figura 41).

5. Resultados y discusión

5.1. Análisis térmico

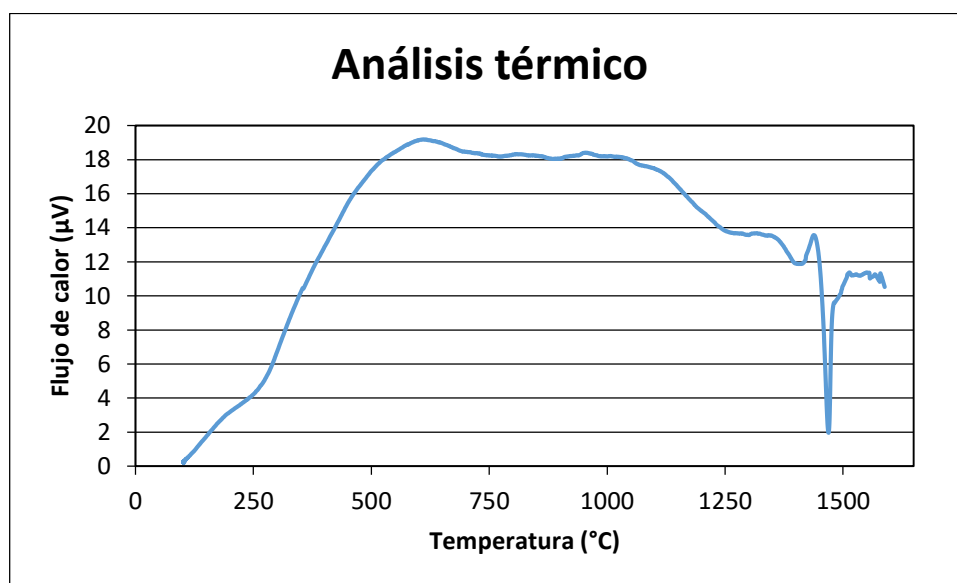


Figura 45: Variación del flujo de calor con la temperatura del polvo de partida, Ti_3SiC_2 , obtenido por análisis térmico diferencial

En la Figura 45 se representan los valores obtenidos durante el análisis térmico de polvo de partida de Ti_3SiC_2 . Esto permite apreciar la variación del flujo de calor con la temperatura, lo que puede dar información sobre si el material sufre procesos endotérmicos o exotérmicos. Puesto que la finalidad es definir una temperatura adecuada de sinterización, la atención se fija a las temperaturas más elevadas. En 1469 °C se ha registrado un pico endotérmico que puede indicar la temperatura en la que se produce un cambio de fase o una desintegración. Por este motivo, se propone sinterizar a temperaturas altas pero inferiores a este punto: 1400 °C.

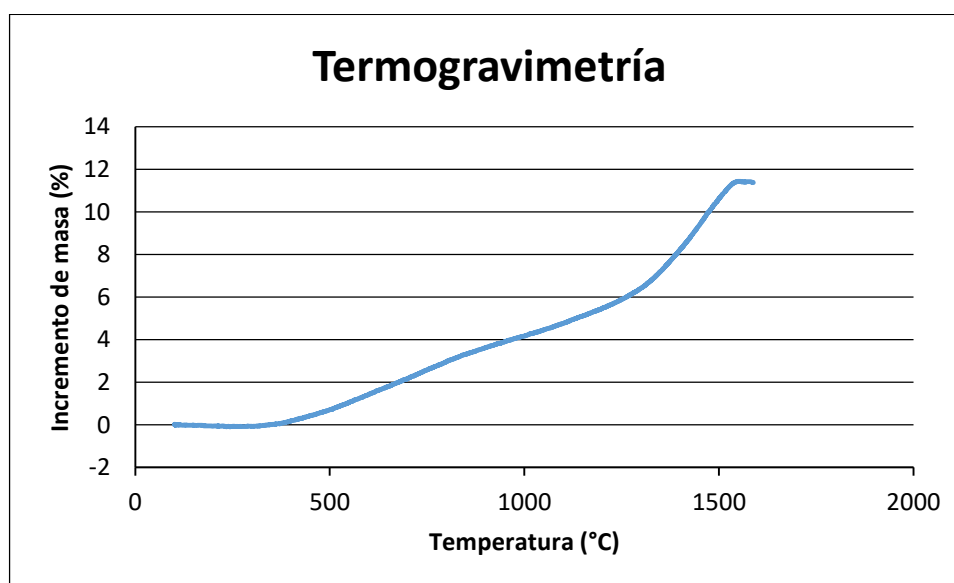


Figura 46: Variación de la termogravimetría del material en polvo de Ti_3SiC_2

La gráfica obtenida con el ensayo de termogravimetría mostrada en la Figura 46, muestra el aumento de la masa con la temperatura, lo que indica que el material tiende a oxidarse. Esto concuerda con los resultados de los análisis DRX realizados en la cara exterior de algunas muestras en las que apareció oxígeno.

5.2. Sinterización en vacío a 1400 °C durante 4 horas

Las muestras de Ti_3SiC_2 , sinterizadas en atmósfera de vacío a 1400 °C durante cuatro horas, presentaron una porosidad total del 65%. La porosidad abierta era de un 64 % y la cerrada un 1%.

En la parte exterior, las fracciones molares de Ti_3SiC_2 y de TiC eran de un 64% y un 36% respectivamente. La Figura 47 corresponde al ensayo DRX realizado en la cara exterior de la muestra.

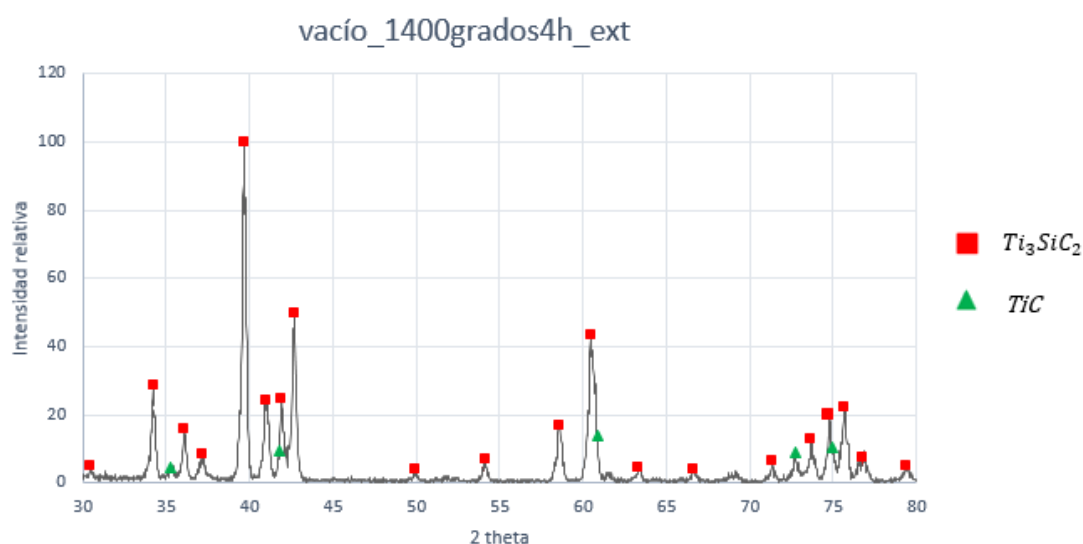


Figura 47: difractograma de la cara exterior de la muestra sinterizada en vacío durante 4 h

La fracción molar de Ti_3SiC_2 en el interior de las muestras era de un 80% y la del TiC , un 20%. En la Figura 48 se puede ver el gráfico de DRX correspondiente a dicha cara de la muestra.

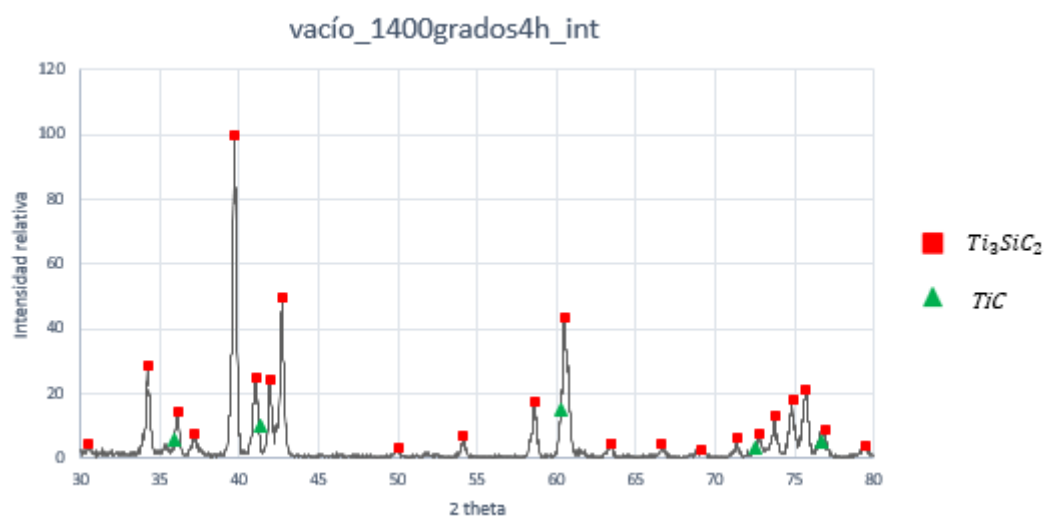


Figura 48: difractograma de la cara interior de la muestra sinterizada en vacío durante 4 h

Al observar las muestras en el microscopio SEM se vio que había falta de sinterizado. Se hizo un análisis total del área mostrada en la Figura 49 y los componentes que aparecen son los que se muestran en la Tabla 4. Los resultados son coherentes con la composición de Ti_3SiC_2 .

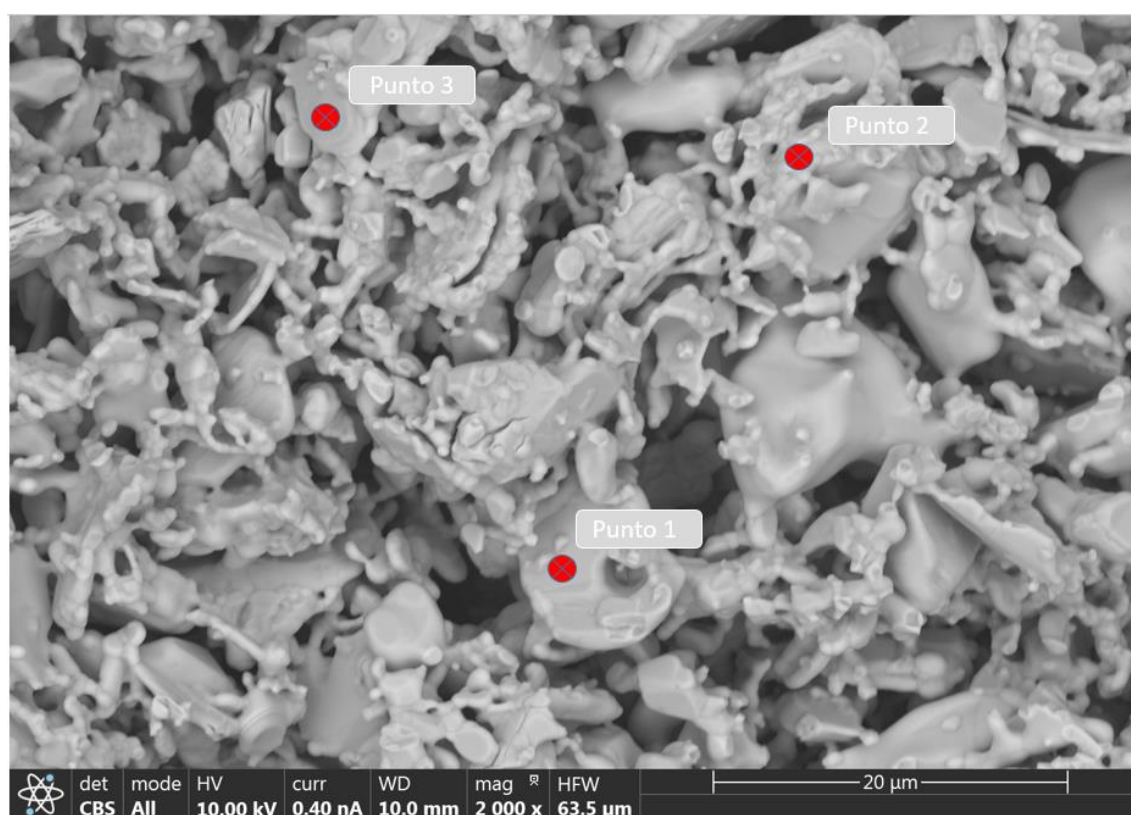


Figura 49: muestra sinterizada en vacío durante 4h

También se hizo un análisis en tres puntos significativos para tratar de detectar si había cambios de fase o si, por el contrario, los cambios de color se debían a la resina. Los puntos elegidos

aparecen en la Figura 49 y los resultados obtenidos en cuanto a su composición, se recogen en la Tabla 5.

Tabla 4: resultado análisis de composición del total del área de la Figura 49 realizados por EDX

Elemento	% atómico
C	36 (± 9)
Si	10 (± 5)
Ti	54 (± 4)

El punto 2 evidencia la presencia de Ti_3SiC_2 y en general los resultados concuerdan con los obtenidos en los ensayos DRX, aunque el punto 3 tiene más titanio de lo esperado.

Tabla 5: resultados análisis puntuales indicados en la Figura 49 realizados por EDX

Punto	% atómico			Posible fase
	Ti	Si	C	
Punto 1	84 (± 4)	8 (± 6)	8 (± 13)	Ti
Punto 2	48 (± 4)	14 (± 4)	38 (± 9)	Ti_3SiC_2
Punto 3	79 (± 4)	3 (± 8)	18 (± 10)	Ti_2C

5.3. Sinterización en Argón a 1400 °C durante 4 horas

Las muestras sinterizadas en atmósfera de Argón a 1400 °C durante 4 horas, presentaron una porosidad total de 57%. En este caso la porosidad abierta fue de un 54% y la cerrada un 3%.

Se realizó un ensayo de difracción de rayos X en la cara exterior de la muestra. En la Figura 50 aparece representado el difractograma correspondiente a dicho ensayo. Con los datos obtenidos, se calcularon las fracciones molares de las fases presentes: 79% de Ti_3SiC_2 , 19% de SiC y 2% de $TiSi$.

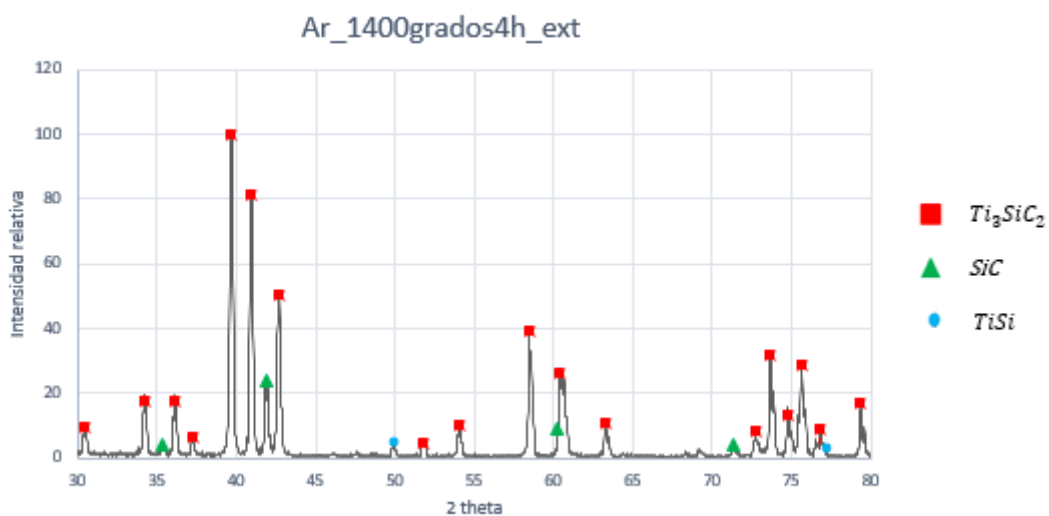


Figura 50: difractograma de la cara exterior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 4 h

Se llevó a cabo el mismo ensayo en el interior de la muestra y las fracciones molares obtenidas fueron de un 71% para el Ti_3SiC_2 , un 15% para el SiC y un 14% para el $TiSi$. El difractograma del ensayo en la parte interior de la muestra, se puede consultar en la Figura 51.

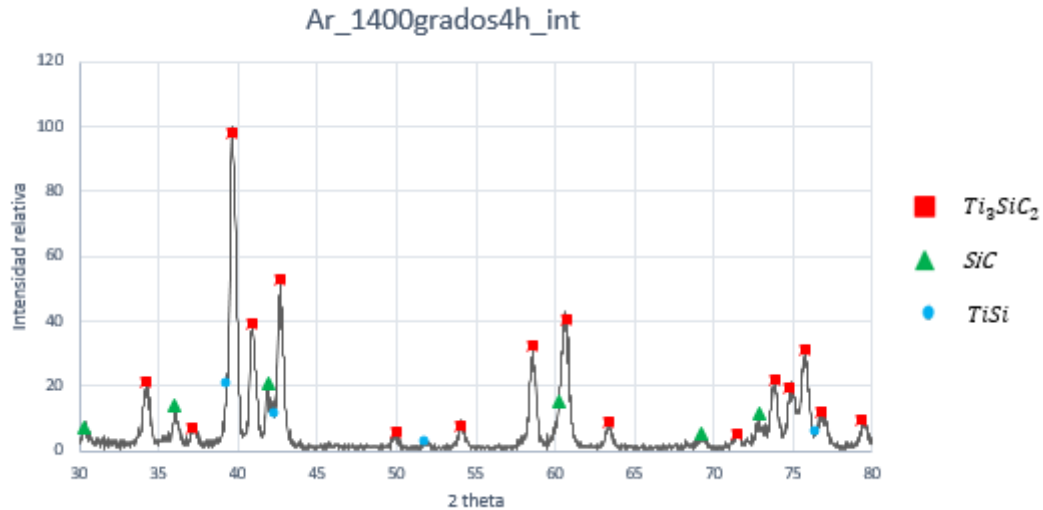


Figura 51: difractograma de la cara interior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 4 h

Para estudiar la microestructura, se observó en un microscopio SEM, la muestra de Ti_3SiC_2 , sinterizada y preparada metalográficamente.

En la Figura 52 se puede ver que el material presenta falta de sinterización, se han producido algunas uniones, pero son mínimas y tiene una elevada porosidad.

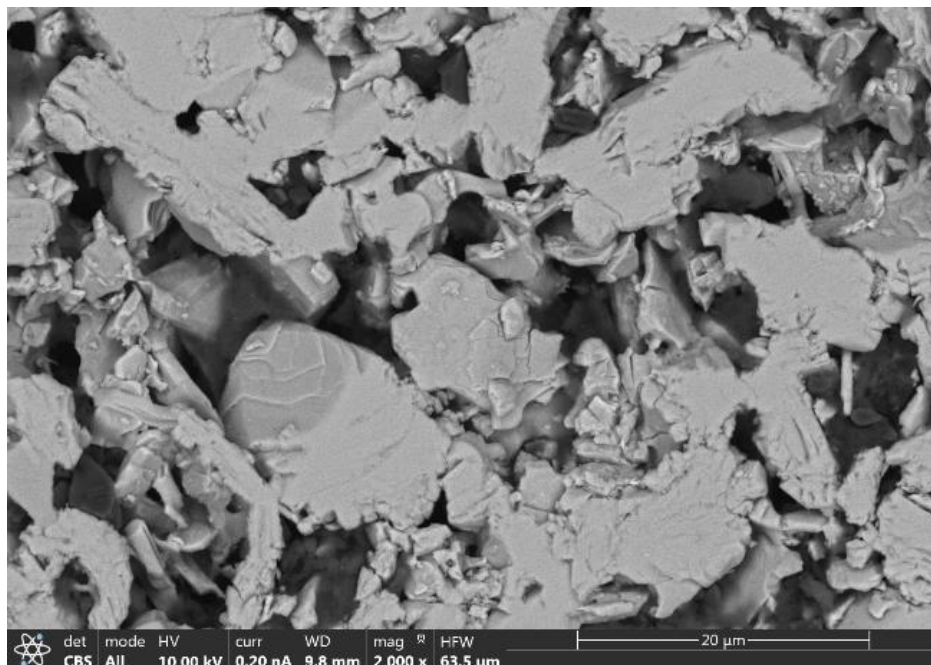


Figura 52: observación SEM muestra sinterizada en Argón a 1400 °C durante 4 h

Por otro lado, en la Figura 53, se ve el laminado característico de las fases MAX y concretamente del Ti_3SiC_2 , conocido como kink band.

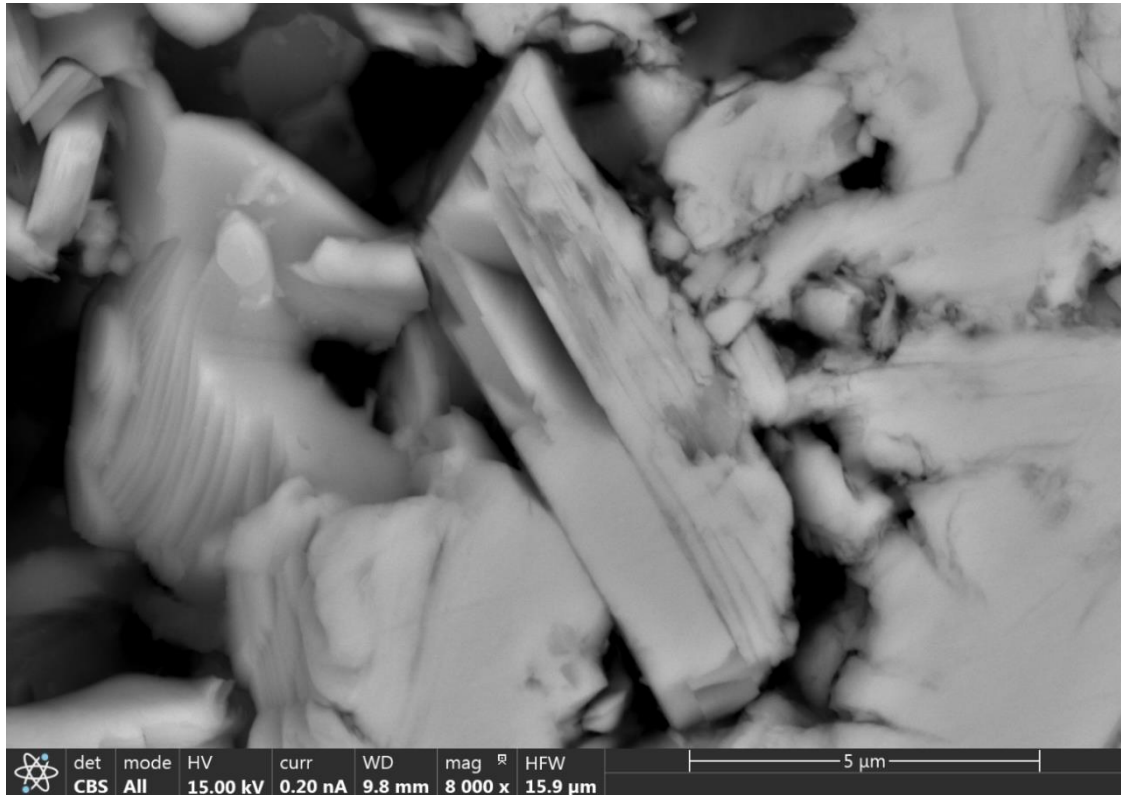


Figura 53: imagen de SEM del laminado en muestra sinterizada en Argón a 1400 °C durante 4 h

En la Figura 54 se pueden distinguir algunas zonas más oscuras que podrían indicar diferentes fases o composiciones, por lo que se analizaron los puntos marcados en rojo.

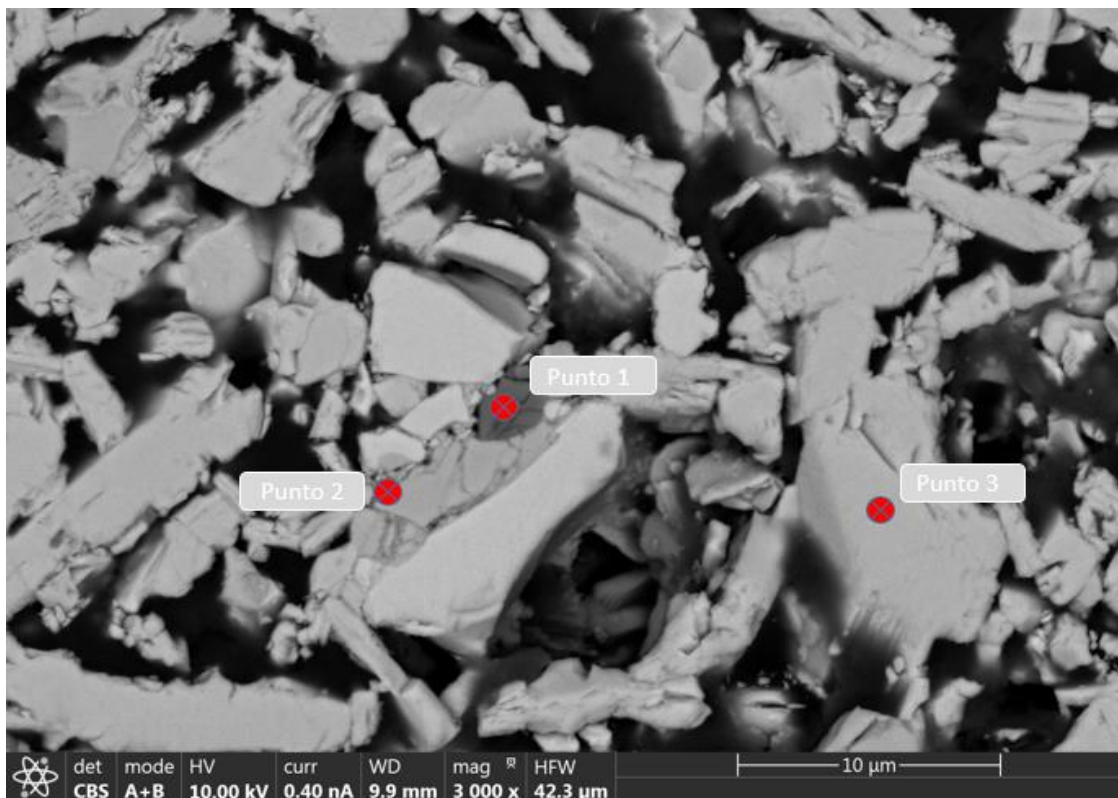


Figura 54: imagen de SEM de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 4 h

Los resultados del análisis de los puntos se muestra en la Tabla 6, donde se ve que el “Punto 1” corresponde a una zona en la que no hay carbono y se trata únicamente de $TiSi$. El “Punto 2” se trata de SiC y el “Punto 3” corresponde a la fase MAX, Ti_3SiC_2 .

Tabla 6: resultados análisis puntuales muestra sinterizada en Ar a 1400°C durante 4h

Punto	% Atómico			Posible fase
	Ti	Si	C	
Punto 1	31 (± 5)	57 (± 3)	12 (± 16)	$TiSi$
Punto 2	1 (± 21)	43 (± 3)	56 (± 12)	SiC
Punto 3	62 (± 10)	15 (± 4)	33 (± 14)	Ti_3SiC_2

Estos resultados concuerdan con los obtenidos en el DRX.

5.4. Sinterización en Argón a 1400°C durante 6 horas

En los ensayos realizados a las muestras de Ti_3SiC_2 se obtuvo una porosidad total de 52%, donde la porosidad abierta correspondía a un 50% y la cerrada a un 2%.

Tras analizar los datos obtenidos en el ensayo de rayos X, las fracciones molares en la cara exterior de la muestra calculadas corresponden en un 36% a Ti_3SiC_2 , 27% a SiC , 5% a TiO_2 , 20% a SiO_2 y 12% de $TiSi$.

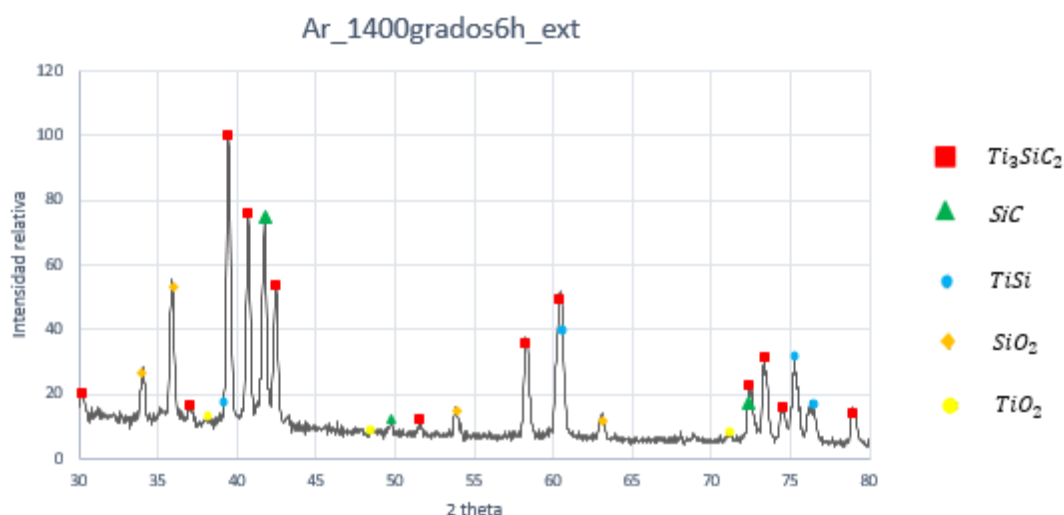


Figura 55: difractograma de la cara exterior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 6 h

En la cara interior, las fracciones molares corresponden en un 73% a Ti_3SiC_2 , 5% a SiC , 5% a TiO_2 , 7% a SiO_2 y 10% a $TiSi$. En la Figura 56 aparecen representados los resultados del ensayo DRX correspondientes a la cara interior de las muestras.

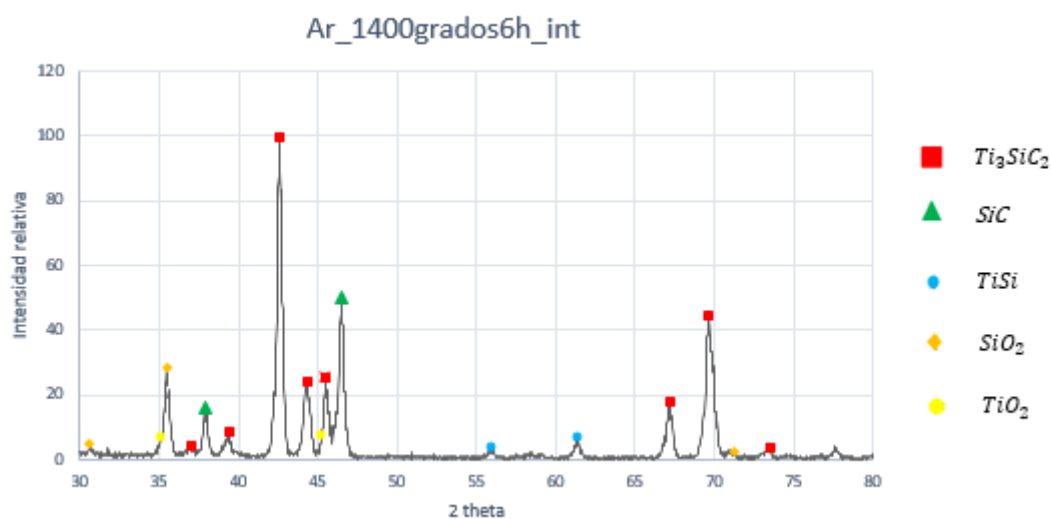


Figura 56: difractograma de la cara exterior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 6 h

Cuando se observó la muestra en el microscopio SEM, se apreció que la muestra presenta falta de sinterización, como se podía intuir tras la medida de la porosidad del 50% (Figura 57).

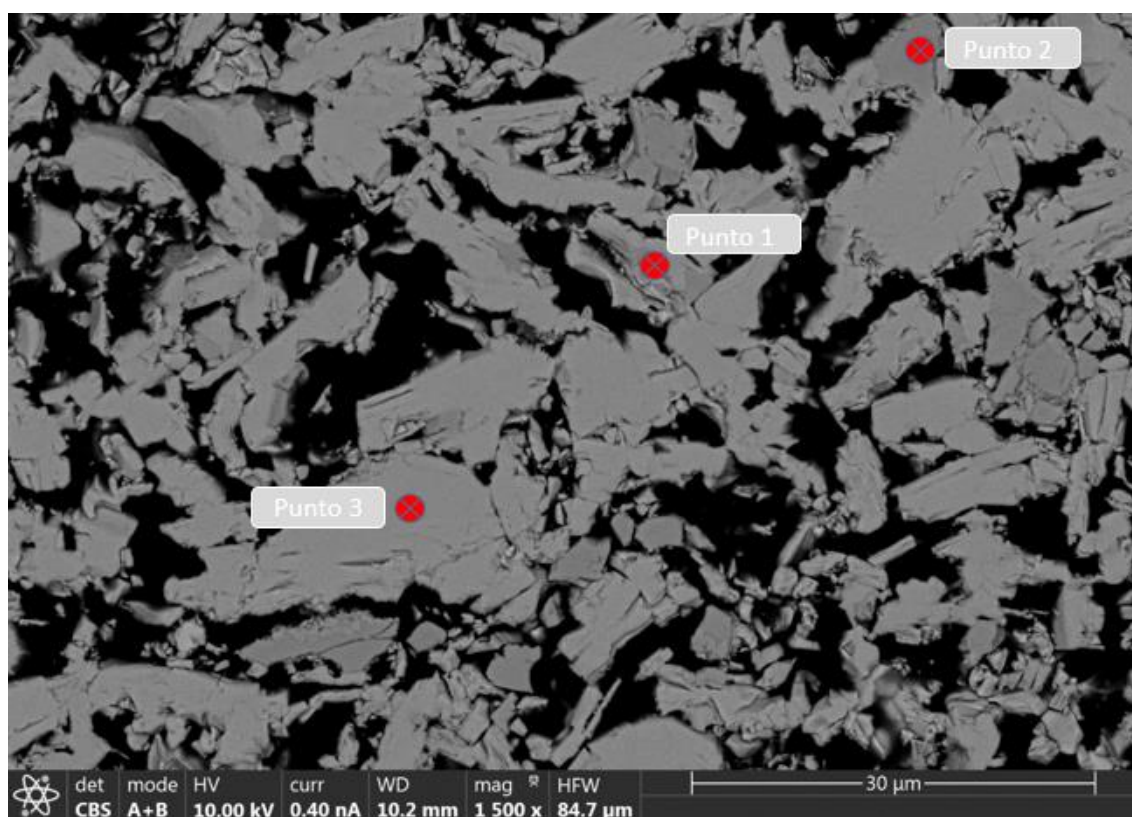


Figura 57: observación SEM muestra sinterizada en Argón a 1400 °C durante 6 h

Se pudo distinguir el laminado típico de las fases MAX, conocido como kink band, el cual se puede apreciar en la Figura 58. Además, se midió la anchura de algunas de las láminas y los datos obtenidos están representados sobre esa misma imagen.

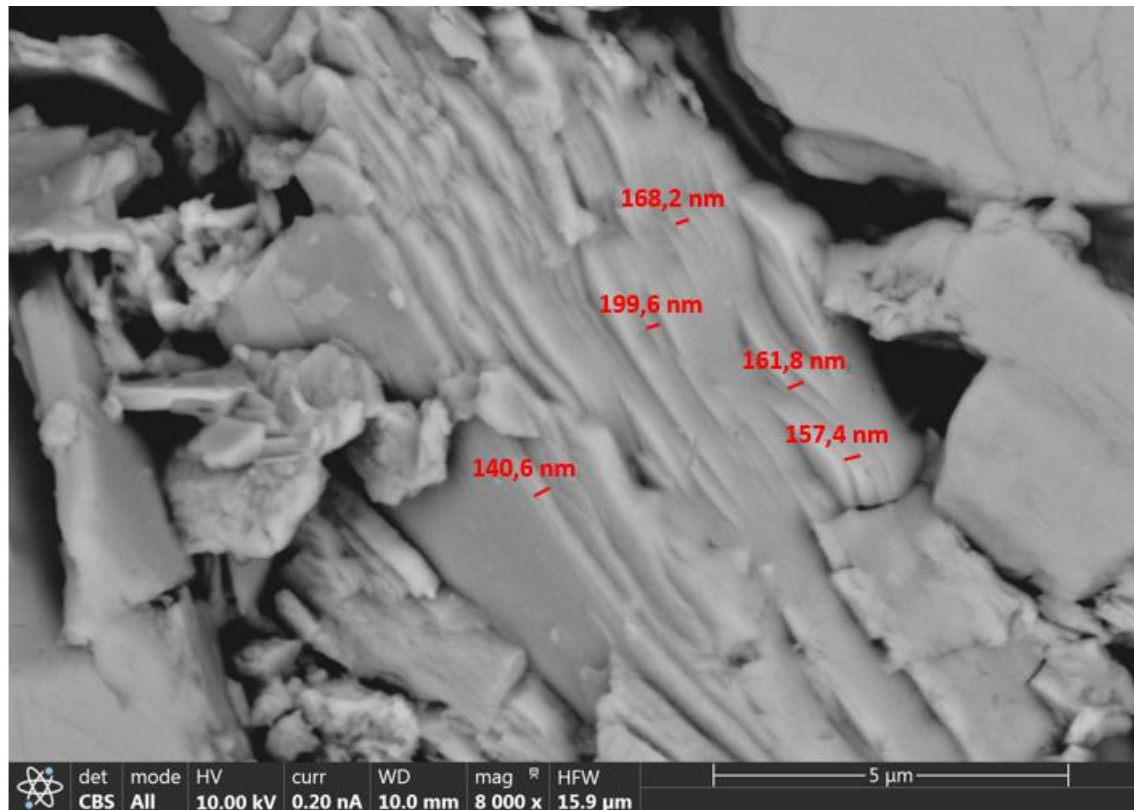


Figura 58: dimensiones laminado

Se observaron zonas más oscuras que podían indicar la presencia de una fase diferente, por lo que se analizaron los puntos señalados en la Figura 57. En la Tabla 7 se recogen los datos correspondientes dicho análisis.

Tabla 7: resultados de análisis puntuales por EDX de la Figura 57

% atómico					
Punto	Ti	Si	C	O	Posible fase
Punto 1	29 (±5)	56 (±3)	15 (±15)	-	$TiSi$
Punto 2	0 (±22)	13 (±3)	83 (±9)	4 (±12)	SiC
Punto 3	43 (±4)	13 (±4)	44 (±9)	-	Ti_3SiC_2

Los resultados obtenidos para el “Punto 1” tienen poca presencia de carbono, por lo que podrían corresponder a $TiSi$.

En el caso del punto 2, los resultados recogidos indicaron que en esa zona prácticamente todo era carbono y silicio y no había casi titanio. Aunque aparecía oxígeno, era una cantidad muy pequeña, sin embargo, en las muestras con menor tiempo de sinterización, no había presencia de óxidos en el interior. Esto es debido a que, al aumentar el tiempo de sinterización, el oxígeno se ha propagado desde la capa exterior, al interior de la muestra por difusión.

Según los resultados referentes al punto 3, aparecía carbono, silicio y titanio, aunque en su mayor parte era titanio, lo que se corresponde con la fase MAX, Ti_3SiC_2 .

Los resultados obtenidos con el SEM concuerdan con los obtenidos por rayos X en su mayor parte, a excepción de los óxidos detectados en el ensayo de rayos X, que no aparecen en los

análisis realizados con el SEM. Esto es debido a que los óxidos aparecen en poca cantidad y son difíciles de detectar por el SEM por tratarse de elementos ligeros.

5.5. Sinterización en Argón a 1400 °C durante 12 horas

5.5.1. Muestras formadas por suspensión

La porosidad total que presentaron las muestras de Ti_3SiC_2 , sinterizadas en atmósfera de argón a 1400 °C durante doce horas, era de un 35%. De esa porosidad total, la porosidad abierta representaba un 29% y la cerrada un 6%. Es la menor obtenida en todas las sinterizaciones realizadas en muestras formadas por suspensión.

Tras analizar los resultados obtenidos por rayos X (Figura 59) de las muestras sinterizadas en atmósfera de argón durante 12 horas, las fracciones molares de la cara exterior corresponden en un 60% a Ti_3SiC_2 , 13% a $TiSi$, 9% SiC , 15% SiO_2 y 3% TiO_2 .

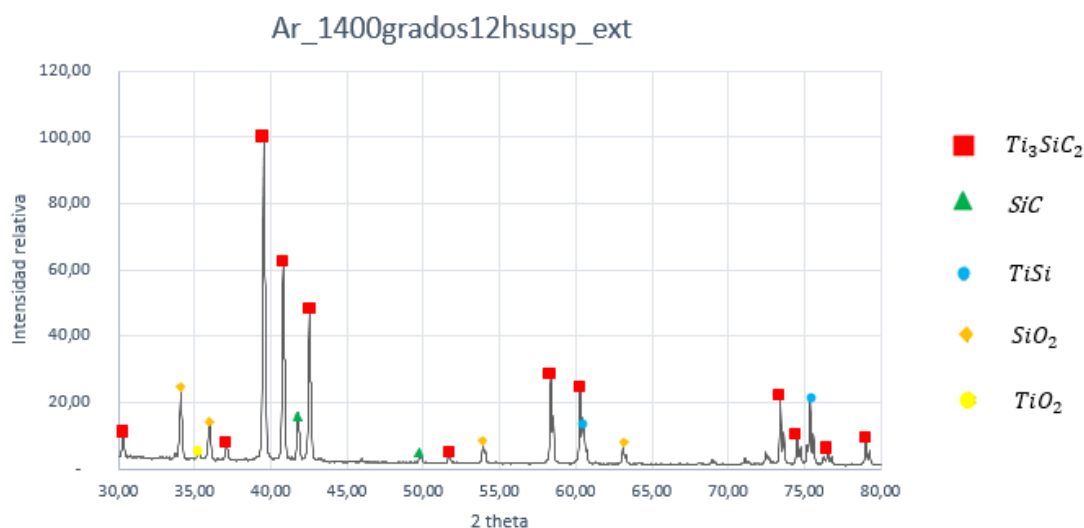


Figura 59: difractograma de la cara exterior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 12 h y formada por suspensión

Por otro lado, en la cara interior las fracciones molares calculadas son 55% Ti_3SiC_2 , 18% SiC , 14% SiO_2 , 9% $TiSi$ y 4% TiO_2 . El DRX correspondiente, está representado en la Figura 60.

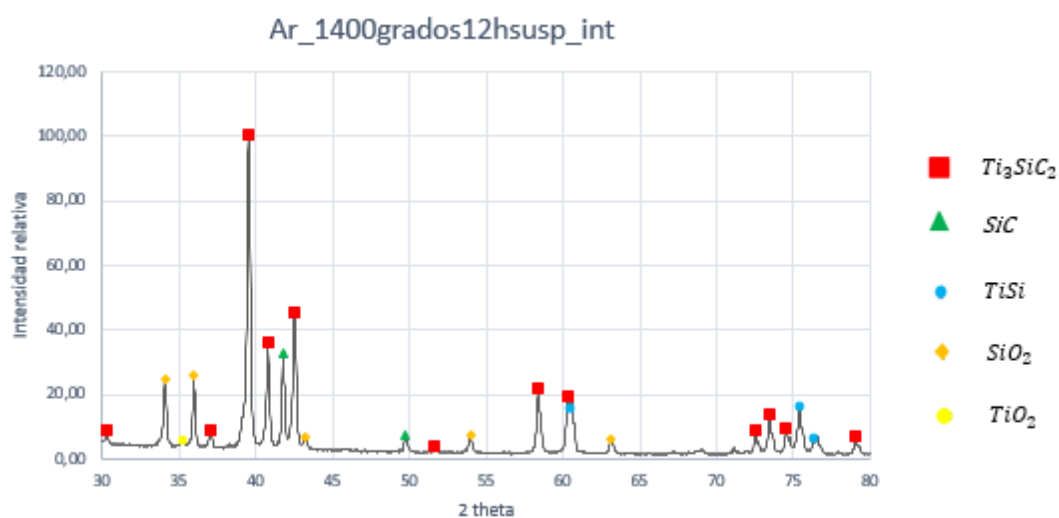


Figura 60: difractograma de la cara interior de la muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 12 h y formada por suspensión

En las muestras sinterizadas en atmósfera de Argón, a 1400 °C durante 12 horas, se pudo apreciar, observándolas en el microscopio SEM, que presentaban una elevada porosidad, aunque inferior a la que presentan las muestras sinterizadas durante menos tiempo y no estaban completamente sinterizadas, como puede verse en la Figura 61.

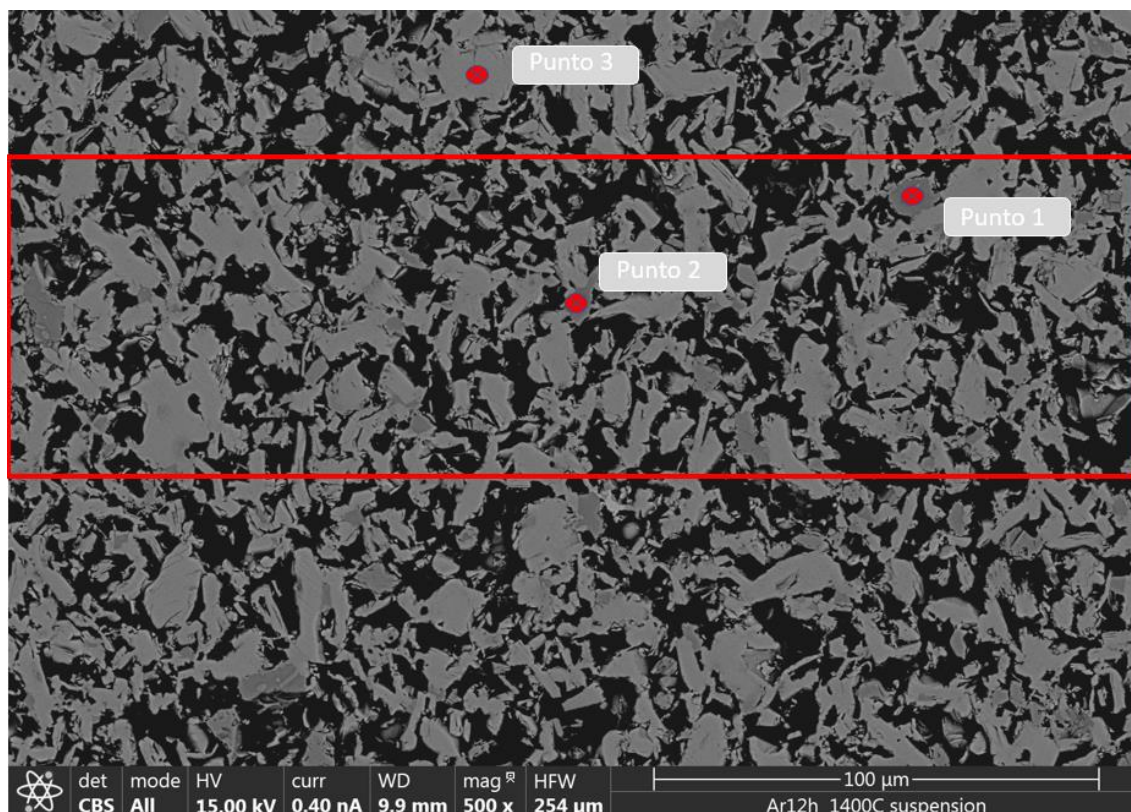


Figura 61: Imagen de SEM de una muestra sinterizada en Ar a 1400 °C durante 12 horas

Por otro lado, en la Figura 62, están presentes las kink bands características de esta familia de materiales.

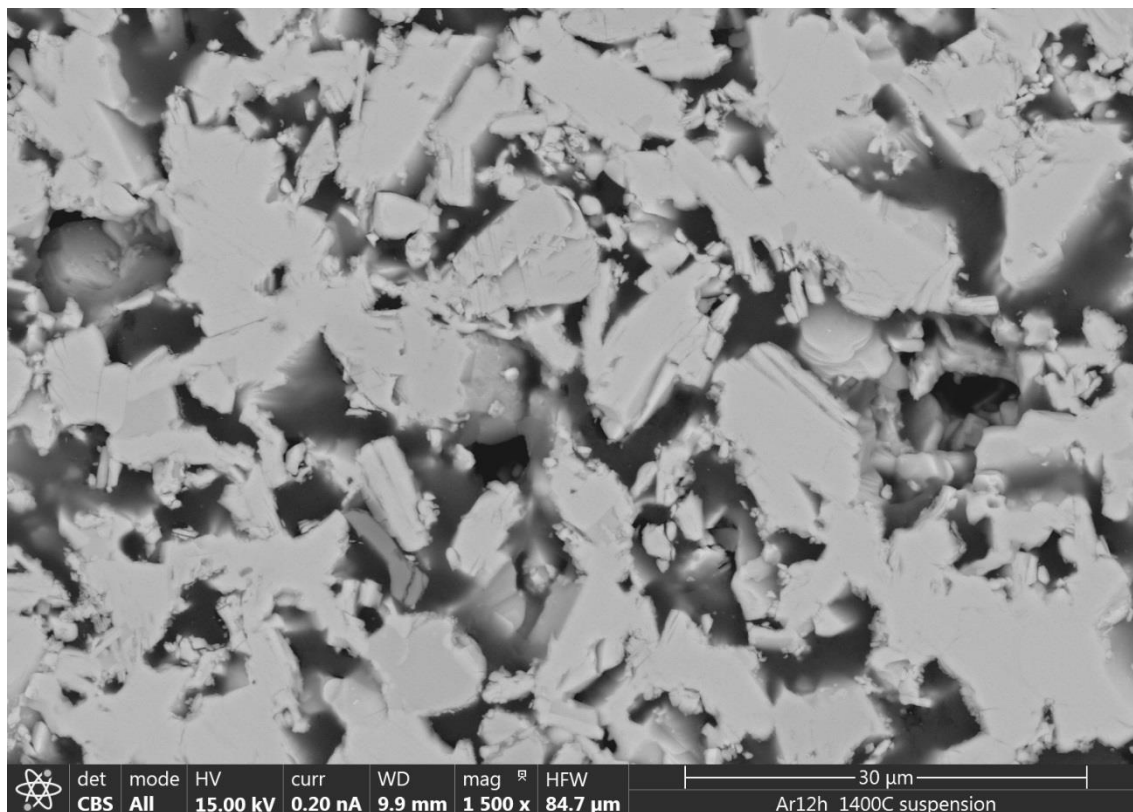


Figura 62: imagen de SEM de la muestra sinterizada en Argón a 1400°C durante 12 h, elaborada por suspensión

Tanto en la Figura 61 como en la Figura 62, se observan algunas zonas pequeñas con una tonalidad más oscura. En la Figura 61 se indican los puntos que se analizaron y cuya composición aparece recogida en la Tabla 8.

Tabla 8: resultados de composición por EDX de los puntos Figura 61

Punto	% atómico			Posible fase
	Ti	Si	C	
Punto 1	35 (±3)	65 (±3)	-	$TiSi_2$
Punto 2	54 (±3)	46 (±4)	-	$TiSi$
Punto 3	44 (±2)	14 (±4)	42 (±10)	Ti_3SiC_2

Los resultados indican la presencia mayoritaria de Ti_3SiC_2 y la falta de carbono en algunos puntos.

Además, se realizó un mapping al área que aparece en la Figura 61, dentro del recuadro rojo. En la Figura 63 se puede ver la composición de dicha área, indicado con colores. El porcentaje de cada elemento y el color correspondiente a cada uno, aparecen indicados a la derecha.

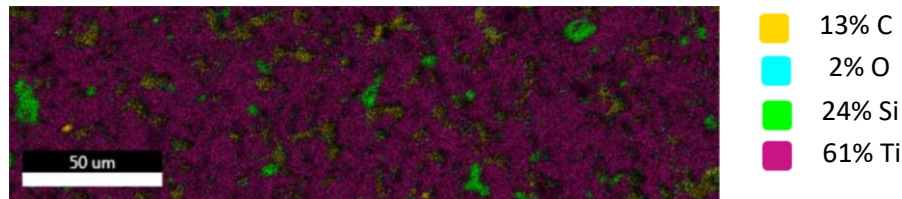


Figura 63: *mapping* del área señalada en la Figura 61

El silicio es el único elemento que se ve destacar en algunas zonas. Aparece un poco de oxígeno, pero en muy poca cantidad y de forma homogénea por toda la superficie. El titanio aparece también de forma homogénea y es el elemento con mayor presencia. El carbono, aparece en menor cantidad que el silicio y el titanio, y está distribuido de forma homogénea.

Los resultados obtenidos por el SEM y por DRX son coherentes.

5.5.2. Muestras formadas por compresión uniaxial

Las muestras obtenidas por compresión uniaxial y sinterizadas en atmósfera de Argón a 1400 °C durante 12 horas, presentaron una porosidad total del 27%. La porosidad abierta fue del 19% y la cerrada del 8%.

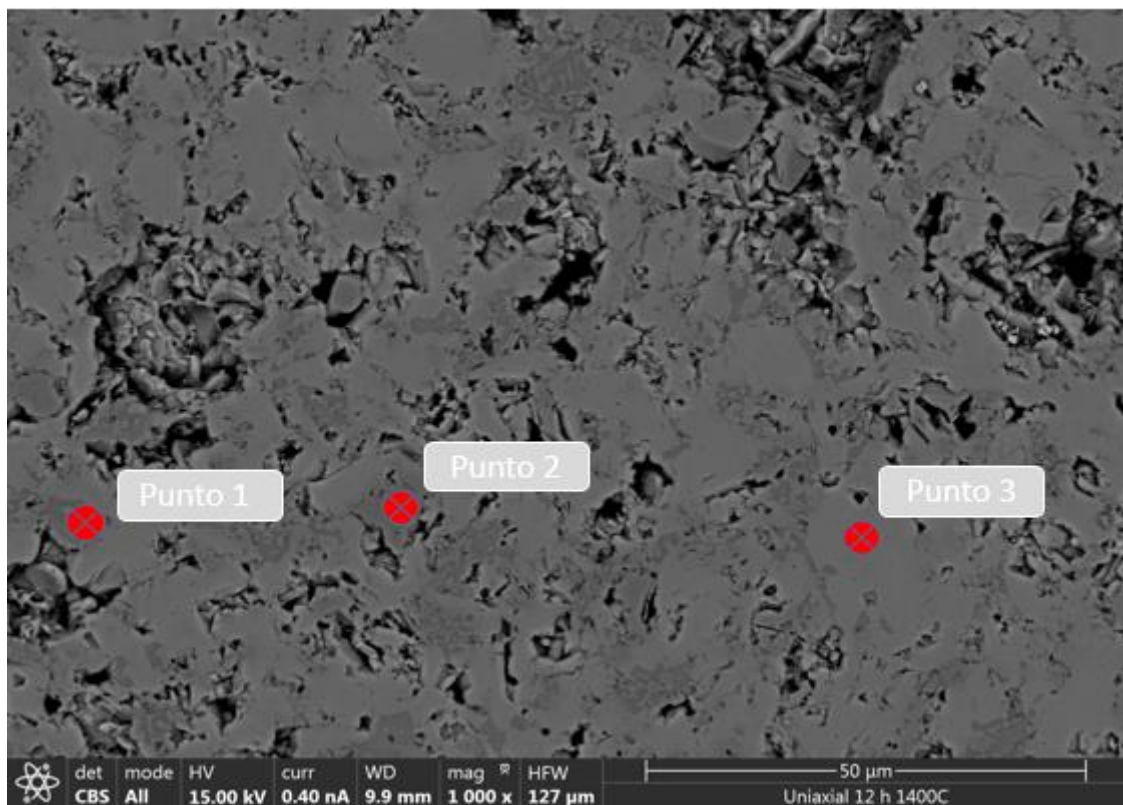


Figura 64: imagen de SEM de la muestra sinterizada en Argón a 1400 °C durante 12 h, elaborada por compresión uniaxial

Al observar las muestras en el microscopio SEM se pudo apreciar una disminución de la porosidad respecto de las muestras con las mismas condiciones de sinterización pero formadas por suspensión. Las muestras formadas por compactación uniaxial y sinterizadas en atmósfera de argón durante 12 horas son las que presentan el mayor grado de sinterización.

Se analizaron los tres puntos marcados en la Figura 64. Los resultados se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9: resultados puntos marcados en Figura 64

Punto	% Atómico			Posible fase
	Ti	Si	C	
Punto 1	45 (± 2)	1 (± 11)	54 (± 8)	TiC
Punto 2	44 (± 3)	56 (± 3)	-	$TiSi$
Punto 3	43 (± 2)	14 (± 4)	43 (± 10)	Ti_3SiC_2

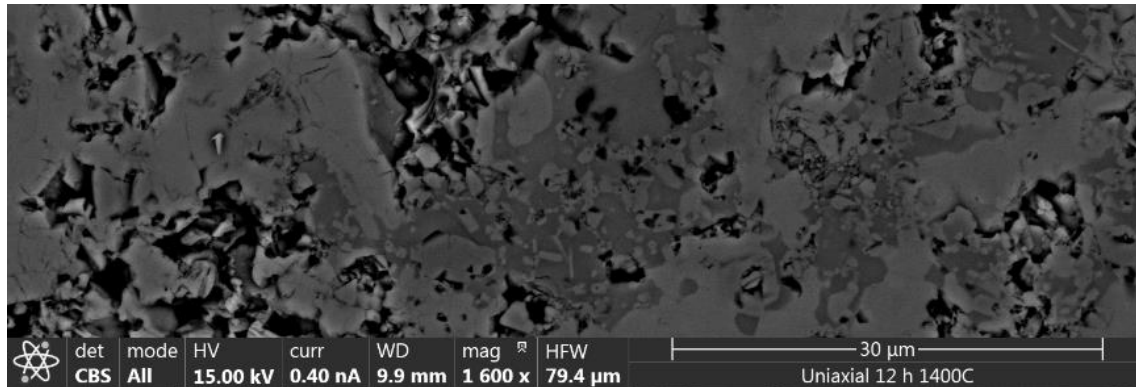


Figura 65: área analizada por mapping

Se analizó el área que aparece en la Figura 65. En la Figura 66 aparecen, representados por colores, los elementos presentes, cuya correspondencia entre colores y elementos aparece a la derecha de dicha figura.

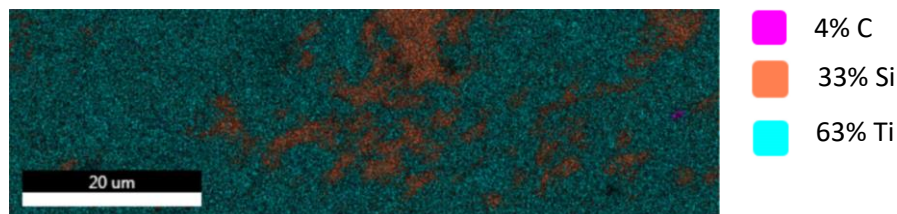


Figura 66: mapping sinterización en Ar 12 h 1400 °C, compresión

Con estas muestras no se pudo realizar ensayo de rayos X por problemas técnicos.

5.6. Discusión

Comparando la porosidad obtenida en la sinterización en atmósfera de argón y en vacío, se puede ver que con el mismo tiempo de sinterización, en atmósfera de argón, el grado de porosidad es menor. Esto puede ser debido a que, tras la sinterización en vacío, parte del Ti_3SiC_2 del exterior se transforma en TiC ; según se ha podido comprobar en la bibliografía, dicha transformación se debe a evaporación de Si que da lugar a una fina capa de TiC de unos 10-60 μm de profundidad y genera porosidad superficial [26] [27]. Por otro lado, comparando entre sí las muestras sinterizadas en atmósfera de argón, se aprecia claramente una tendencia de disminución de la porosidad al aumentar el tiempo de sinterización. Esto es consecuente con las imágenes de SEM en las que se observa que el aumento de temperatura aumenta la unión de las partículas. Fijándose, por último, en la muestra sinterizada en atmósfera de argón y

formada por compactación uniaxial, se ve que presenta una porosidad inferior a la obtenida en la muestra formada por suspensión y sinterizada bajo las mismas condiciones.

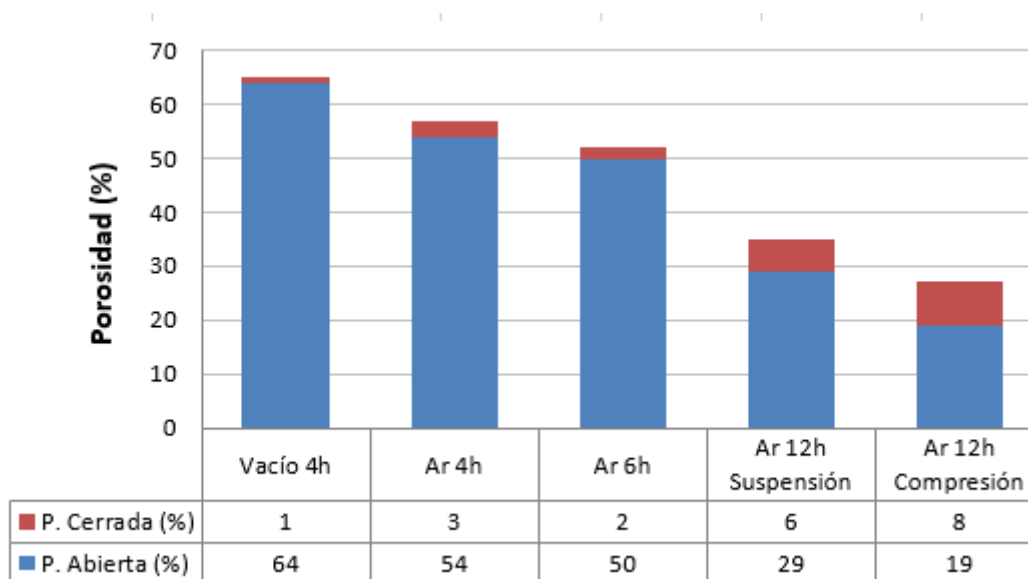


Figura 67: evolución porosidad

Por otro lado, en las muestras sinterizadas durante 4 horas no se apreció oxígeno en el interior. Sin embargo, se ve que el oxígeno se ha difundido hacia el interior en las muestras sinterizadas durante 6 y 12 horas, formadas por suspensión. Cabe destacar, que este efecto no se ha dado en las muestras formadas por compactación y sinterizadas durante 12 horas en atmósfera de argón. Las fases de óxido observadas son las que se forman en el Ti_3SiC_2 . Éste forma una doble capa de óxido una exterior de TiO_2 y otra interior formada por TiO_2 y SiO_2 [28].

Tabla 10: resumen del porcentaje de las fases presentes en las muestras

Polvo de partida		Vacío 4 h	Ar 4 h	Ar 6 h	Ar 12 h suspensión
Ti_3SiC_2 79% TiC 21%	Exterior	64% Ti_3SiC_2 36% TiC 5% SiO_2	79% Ti_3SiC_2 19% SiC 2% $TiSi$	36% Ti_3SiC_2 27% SiC 12% $TiSi$ 5% TiO_2 20% SiO_2	60% Ti_3SiC_2 9% SiC 13% $TiSi$ 3% TiO_2 15% SiO_2
	Interior	80% Ti_3SiC_2 20% TiC	71% Ti_3SiC_2 15% SiC 14% $TiSi$	73% Ti_3SiC_2 5% SiC 10% $TiSi$ 5% TiO_2	55% Ti_3SiC_2 18% SiC 14% SiO_2 9% $TiSi$ 4% TiO_2

Viendo las fases presentes en todas las muestras, se aprecia una diferencia notable en las muestras sinterizadas en vacío; en el interior apenas hay cambio de fase, comparado con el polvo y en la capa exterior se observa un inicio de oxidación en forma de SiO_2 . En la muestra sinterizada en argón durante el mismo tiempo, no hay presencia de óxido ni de TiC y aparece, en cambio, descomposición en SiC y $TiSi$. En la muestra sinterizada en argón durante 6 horas, sí aparece óxido, tanto en el exterior como en el interior y la misma descomposición que en la

muestra sinterizada en argón durante 4 horas. En la muestra sinterizada en Argón durante 12 horas y formada por suspensión, se aprecia una disminución de la fase MAX Ti_3SiC_2 en el interior y una descomposición más notable en SiC y SiO_2 que en la muestra sinterizada durante 6 horas. En la parte interior, los óxidos y el $TiSi$ tienen la misma presencia que en las muestras con las mismas condiciones de sinterización pero menor tiempo, sin embargo hay un aumento de la presencia de fase MAX.

En la sinterización en Ar se ha transformado todo el TiC del polvo de partida para dar lugar a otras fases. La menor presencia de óxidos en las muestras sinterizadas en argón con el mismo tiempo de sinterización que en vacío, puede deberse a la presencia de SiC y $TiSi$, ya que estas fases son más resistentes a la oxidación que el Ti_3SiC_2 . En cuanto a la transformación del TiC en otras fases, aunque es posible que exista una relación con la evaporación del Si , para poder aclarar qué ocurre, sería necesario profundizar con más estudios por lo que se propone como trabajo futuro.

Los resultados del análisis del interior de las muestras con DRX son consistentes con lo observado en el SEM y EDX, a excepción de la muestra sinterizada en Ar durante 6h en la que no se detectó por EDX TiO_2 , probablemente por tratarse de una fase minoritaria de tan solo un 5%.

Tabla 11: resumen de las posibles fases de las muestras sinterizadas en Ar 12 h y analizadas por EDX

Identificación puntual	Ar 12 h suspensión	Ar 12 h compresión
	Ti_3SiC_2 $TiSi$ SiC	Ti_3SiC_2 $TiSi$ TiC
Análisis área	13% C 2% O 24% Si 61% Ti	4% C 33% Si 63% Ti

En las muestras sinterizadas en argón durante 12 horas y formadas por suspensión, se puede ver la misma línea que en las muestras sinterizadas en argón durante menos tiempo, ya que hay presencia de óxido y se ha producido descomposición en SiC y $TiSi$. Además se observa el aumento del óxido, indicando que el aumento del tiempo ha favorecido la difusión del oxígeno hacia el interior de la muestra. En cambio, la muestra sinterizada en argón durante 12 horas y formada por compresión uniaxial, no presenta la misma tendencia. En este caso no hay presencia de óxidos y se ha producido descomposición en TiC y $TiSi$.

Con los resultados obtenidos en este proyecto, se pueden obtener diversas soluciones. En principio, presenta mayor interés, la muestra que tenga mayor porcentaje de la fase MAX Ti_3SiC_2 . Teniendo esto en cuenta, resultaría más interesante la sinterización realizada en atmósfera de argón durante 12 horas con las muestras formadas por suspensión, para infiltrarlo en una espuma que hace de plantilla. Viendo los resultados obtenidos, las muestras sinterizadas en atmósfera de argón durante 4 horas ofrecen una alta porosidad abierta y podrían emplearse sin infiltrarlo en una espuma.

6. Conclusiones

En este proyecto se ha trabajado en el procesamiento del Ti_3SiC_2 por suspensión y por compactación uniaxial. Después se ha estudiado la sinterización por dos atmósferas (alto vacío y argón) y distintos tiempos (4, 6 y 12 horas) para ver su efecto en la sinterización.

Se ha visto que la porosidad disminuye al aumentar el tiempo de sinterización, pero esto también conlleva una mayor descomposición de la fase MAX Ti_3SiC_2 principal.

El polvo de partida de la fase de Ti_3SiC_2 contiene un 20% de TiC en su composición. Se ha observado que en el interior de las muestras en atmósfera de vacío, se mantienen las fases y en Argón, por el contrario, aparece una transformación en SiC y $TiSi$. En el exterior se observa una tendencia a formar óxidos y que se ve favorecida con el tiempo de sinterización. Además, esa oxidación aumenta en el interior con el tiempo, por difusión.

De cara a la sinterización de la fase MAX Ti_3SiC_2 , formar las muestras por compactación y utilizar como condiciones de sinterización 1400 °C y 12 horas, parece ser la mejor opción, ya que presenta el mayor grado de sinterización, pero se necesitaría realizar un ensayo de rayos X para saber con seguridad las fases presentes, tanto en el interior como en el exterior. Por lo tanto, dejando esa sinterización a un lado, la solución óptima en cuanto al grado de sinterización se da a 1400 °C y 12 horas de tiempo de sinterización en atmósfera de Argón, aunque la fase MAX es menor que en los otros casos. Como estudio futuro, resultaría interesante la sinterización en atmósfera de Argón durante 4 horas, aumentando la carga de polvo en la suspensión para reducir la porosidad, ya que son las muestras que presentan mayor cantidad de fase MAX.

Este es un proyecto preliminar, no concluyente. Está englobado dentro de la investigación de la aplicación de las fases MAX, y concretamente del Ti_3SiC_2 , en la mejora de los catalizadores de los automóviles. Se investiga para conseguir un soporte para dispositivos catalíticos en automóviles fabricados con Ti_3SiC_2 , y elaborados a partir de una suspensión que después se infiltra en una espuma. Las buenas propiedades del Ti_3SiC_2 mejorarían el comportamiento en frío de los catalizadores ya existentes.

7. Bibliografía

- [1] I. Kero, R. Tegman y M. Antti, «Effect of the amounts of silicon on the in situ synthesis of Ti_3SiC_2 based composites made from TiC/Si powder mixtures,» *Ceramics International*, vol. 36, pp. 375-379, 2010.
- [2] M. W. Barsoum y T. El-Raghy, «The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials,» *American Scientist*, vol. 89, pp. 334-343, 2001.
- [3] M. R. Group, «MAX Phases,» [En línea]. Available: <http://max.materials.drexel.edu/research-areas/max-phases/>. [Último acceso: 12 12 2016].
- [4] M. Radovic y M. W. Barsoum, «MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics,» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 92, nº 3, pp. 20-27, 2013.
- [5] Y. Zhou y Z. Sun, «Electronic Structure and Bonding Properties in Layered Ternary Carbide Ti_3SiC_2 ,» *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 12, pp. 457-462, 2010.
- [6] A. Guitton, A. Joulain, L. Thilly y C. Tromas, «Evidence of dislocation cross-slip in MAX phase deformed at high temperature,» *Scientific Reports*, vol. 4, pp. 6358 1-4, 2014.
- [7] «Kink-bands, alpha and beta angles relations,» [En línea]. Available: <http://structuralgeology.50webs.com/pagek7.htm>. [Último acceso: 30 11 2016].
- [8] G. W. Hunt, T. J. Dodwell y J. Hammond, «On the nucleation and growth of kink and shear bands,» vol. 371, 2013.
- [9] T. El-Raghy y M. W. Barsoum, «Diffusion kinetics of carburization and silicidation of Ti_3SiC_2 ,» *Journal of Applied Physics*, vol. 83, nº 1, pp. 112-119, 1998.
- [10] J.-F. Li, W. Pan, F. Sato y R. Watanabe, «Mechanical properties of polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures,» *Acta Materialia*, vol. 49, p. 937-945, 2001.
- [11] L. Shannahan, M. Barsoum y L. Lamberson, «Dynamic fracture behavior of a MAX phase Ti_3SiC_2 ,» *Elsevier*, vol. 169, pp. 54-66, 2017.
- [12] M. W. Barsoum y T. El-Raghy, «Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 ,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, nº 7, pp. 1953-1956, 1996.
- [13] N. F. Gao, Y. Miyamoto y D. Zhang, «On physical and thermochemical properties of high-purity Ti_3SiC_2 ,» *Materials Letters*, vol. 55, pp. 61-66, 2002.
- [14] M. W. Barsoum, «The MAX Phases: A New Class of Solids; Thermodynamically Stable Nanolaminates,» *Pergamon*, vol. 28, pp. 201-281, 2000.

- [15] Z.-F. Zhang, Z.-M. Sun y H. Hashimoto, «Fabrication and Mechanical Properties of Ternary Compound Ti_3SiC_2 : Application of Pulse Discharge Sintering Technique,» *Advanced Engineering Materials*, vol. 4, pp. 864-888, 2002.
- [16] I. Kero, R. Tegman y M. Antti, «Carbon atmosphere effect on Ti_3SiC_2 based composites made from TiC/Si powders,» *Ceramics International*, vol. 36, pp. 1259-1263, 2010.
- [17] Z. Sun, J. Zhou, R. Ahuja y J. M. Schneider, «Phase stability of Ti_3SiC_2 at elevated temperatures,» *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 105-107, 2006.
- [18] C. Hu, Y. Zhou, Y. Bao y D. Wan, «Tribological Properties of Polycrystalline Ti_3SiC_2 and Al_2O_3 -Reinforced Ti_3SiC_2 Composites,» *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 89, nº 11, p. 3456-3461, 2006.
- [19] C. Racault, F. Langlais y R. Naslain, «Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti_3SiC_2 ,» *Journal of Materials Science*, vol. 29, pp. 3384-3392, 1994.
- [20] M. Radovic y M. W. Barsoum, «MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics,» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 92, nº 3, pp. 20-27, 2013.
- [21] I. Kero, R. Tegman y M. Antti, «Phase reactions associated with the formation of Ti_3SiC_2 from TiC/Si powders,» *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2615-26, 2011.
- [22] E. Molero Romero, B. Ferrari Fernández (directora) y A. J. Sánchez Herencia (director), «Aditivos de procesamiento en el conformado de estructuras porosas: relevancia de la sinergia partícula-gel,» Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2016.
- [23] M. W. Barsoum y S. Amini, «Max-based metal matrix composites». Estados Unidos Patente US 12/477,825, 04 03 2010.
- [24] «Preparation of Reticulated MAX-Phase Support with Morphology-Controllable Nanostructured Ceria Coating for Gas Exhaust Catalyst Devices».
- [25] Z. M. Sun, «Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds,» *International Materials Reviews*, vol. 56, nº 3, pp. 143-166, 2011.
- [26] I. W.K. Pang, B. O'Connor, A. Studer, V. Peterson, Z. Sun y J.-P. Palmquist, «Comparison of thermal stability in MAX 211 and 312 phases,» *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010.
- [27] J. Emmerlich, D. Music, P. Eklund, O. Wilhelmsson, U. Jansson, J. Schneider, H. Högberg y L. Hultman, «Thermal stability of Ti_3SiC_2 thin films,» *Acta Mater.*, 2007.
- [28] M. Barsoum, «MAX phases: properties of machinable ternary carbides and nitrides,» *John Wiley & Sons*, 2013.